

# Vakuumgedampfte organisch-anorganische Hybridschichten für den UV-Schutz von Bisphenol-A-Polycarbonat

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

*Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)*

Friedrich-Schiller-Universität Jena



---

seit 1558

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Ing. Christiane Präfke  
geboren am 10.02.1984 in Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Tünnermann - Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Bernd Szyszka - Technische Universität Berlin
3. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Detlev Ristau - Leibniz Universität Hannover

Termin der Disputation: 14. November 2013

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Photodegradation und UV-Schutz von Polycarbonat</b>	<b>4</b>
2.1 Photodegradation von Bisphenol-A-Polycarbonat	4
2.1.1 Photo-Fries-Umlagerung	6
2.1.2 Photooxidation	7
2.1.3 Einfluss der Bestrahlungswellenlänge	9
2.1.4 Degradationstiefe	11
2.2 Organische UV-Absorber	11
2.2.1 Absorberklassen	13
2.2.2 Energieumwandlungsmechanismen	14
2.2.3 Stabilität organischer UV-Absorber	16
2.2.4 UV-absorbierende Additive für Polycarbonat	17
2.3 Stand der Technik: UV-Schutzschichten für Polycarbonat	19
2.3.1 Anorganische UV-Schutzschichten	20
2.3.2 UV-Schutzschichten mit organischen UV-Absorbern	21
2.3.3 Vakuumgedampfte UV-Schutzschichten	23
<b>3. Materialien und experimentelle Methoden</b>	<b>26</b>
3.1 Materialien	26
3.1.1 Untersuchte organische UV-Absorber	26

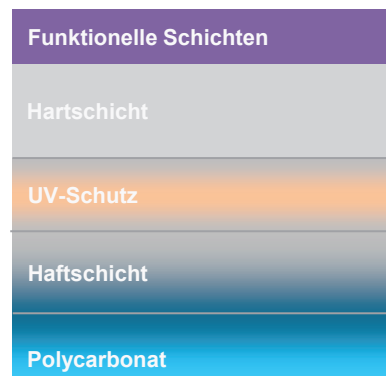
3.1.2	Matrixmaterialien . . . . .	27
3.2	Probenpräparation . . . . .	28
3.2.1	Vakuumbeschichtungsanlage BAK 640 . . . . .	28
3.2.2	Verdampfeinheit für organische Verbindungen . . . . .	29
3.3	Methoden der Schichtcharakterisierung . . . . .	32
3.3.1	Zusammensetzung und Morphologie der Schichten . . . . .	32
3.3.2	Optische Charakterisierung . . . . .	33
3.3.3	FTIR-Spektroskopie . . . . .	36
3.3.4	Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	40
3.3.5	Mechanische Eigenschaften . . . . .	40
3.4	UV-Bewitterung, Klimatest und Haftungsuntersuchung . . . . .	42
<b>4.</b>	<b>Vakuumgedampfte Einzelschichten UV-absorbierender organischer Moleküle . . . . .</b>	<b>44</b>
4.1	Stabilität der organischen Moleküle im Verdampfungsprozess . . . . .	44
4.2	Schichtmorphologie . . . . .	47
4.3	Optische Eigenschaften . . . . .	50
4.3.1	Absorptionsspektren . . . . .	50
4.3.2	Optische Konstanten . . . . .	52
<b>5.</b>	<b>Vakuumgedampfte UV-absorbierende organisch-anorganische Hybridschichten . . . . .</b>	<b>54</b>
5.1	Zusammensetzung und Morphologie der Hybridschichten . . . . .	54
5.2	IR-Spektroskopische Strukturuntersuchungen an Organik-SiO <sub>2</sub> -Hybridschichten . . . . .	59
5.3	Optische Eigenschaften der Hybridschichten . . . . .	63
5.3.1	Einfluss des Matrixmaterials auf das Absorptionsverhalten . . . . .	63

5.3.2	Einfluss der Organikkonzentration auf das Absorptionsverhalten und die optischen Konstanten . . . . .	71
5.4	Einfluss von Wasser auf das Absorptionsverhalten . . . . .	74
5.5	Fluoreszenzverhalten der organisch-anorganischen Hybridschichten . .	76
5.6	Modell zur Wechselwirkung organischer UV-Absorber mit einer vakuumgedampften SiO <sub>2</sub> -Matrix und der Einfluss der Matrix auf den Energieumwandlungsmechanismus ESIPT . . . . .	78
<b>6.</b>	<b>UV-Schutzwirkung und Stabilität der Hybridschichten . . . . .</b>	<b>82</b>
6.1	Beschichtung auf Polycarbonat . . . . .	82
6.2	UV-Schutzwirkung und UV-Stabilität der organisch-anorganischen Hybridschichten . . . . .	83
6.3	Anwendungsrelevante Eigenschaften der organisch-anorganischen Hybridschichten . . . . .	88
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>91</b>
	<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>93</b>
	<b>Anhang . . . . .</b>	<b>111</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis . . . . .</b>	<b>121</b>
	<b>Tabellenverzeichnis . . . . .</b>	<b>122</b>
	<b>Abkürzungen und Formelzeichen . . . . .</b>	<b>123</b>
	<b>Danksagung . . . . .</b>	<b>127</b>

# 1. Einleitung

Das thermoplastische Polymer Bisphenol-A-Polycarbonat zeigt eine Vielzahl von physikalischen und technischen Eigenschaften, die es für optische Anwendungen interessant machen [1]. Neben einer hohen optischen Transmission und geringen Streuverlusten im sichtbaren Spektralbereich zeichnet sich das Material durch eine hohe Kerbschlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit aus. Hinzu kommt eine geringe Dichte, die gegenüber gebräuchlichem Silikatglas eine deutliche Gewichtsersparnis zur Folge hat. In vielen Fällen sind außerdem die Fertigungseigenschaften von Polycarbonat (PC) im Vergleich zu Silikatglas bezüglich der Formgebung vorteilhafter und auch wirtschaftlicher. Besonders die Relevanz von PC als Verglasungsmaterial hat in den letzten Jahrzehnten stark zugenommen. Die Hauptanwendungen sind dabei Architekturverglasung [2], Automobilverglasung [3,4] sowie Schutzverglasung bis hin zu Abdeckscheiben. Nachteilig für diese Anwendungen sind jedoch die begrenzte Witterungsbeständigkeit und die hohe Kratzempfindlichkeit der PC-Oberfläche, die eine spezielle Oberflächenvergütung durch Lackierung, Coextrusion oder Beschichtung notwendig macht. Insbesondere die terrestrische UV-Strahlung führt bei Außenwitterung zu einer Photodegradation der PC-Oberfläche und damit zu einer Vergilbung und einer mechanischen Schwächung des Materials. Für beschichtetes PC geht dies einher mit einer Minderung des ästhetischen Erscheinungsbildes sowie einer Schichtdelamination, was einen in die Beschichtung integrierten UV-Schutz erforderlich macht. Der Stand der Technik verdeutlicht, in welchem Umfang und Zeitraum allein an witterungsbeständigen Kratzschutzbeschichtungen geforscht wurde. Die Anforderungen bezüglich UV-Beständigkeit, Klimabeständigkeit und Härte sind dabei je nach Anwendung äußerst anspruchsvoll und machen ein komplexes Schichtsystem notwendig [5,6]. Die prinzipiellen Komponenten eines solchen Schichtsystems - eine Haftschicht, der UV-Schutz, eine Hartschicht sowie zusätzliche Funktionsschichten - sind in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt.

Verschiedene Schutzschichten, vorrangig auf Lackbasis, sind gegenwärtig erhältlich. In diese Beschichtungen werden für den UV-Schutz standardmäßig organische UV-



**Abb. 1.1:** Modellschichtsystem einer kratz- und witterungsbeständigen Beschichtung auf Polycarbonat.

Absorber integriert. Die Anforderungen bezüglich Kratz- und UV-Schutz steigen jedoch stetig und gehen einher mit der fortlaufenden Entwicklung von Beschichtungsverfahren. Eine Alternative bieten Plasmabeschichtungen, die sich durch eine sehr gute Kratzbeständigkeit zusammen mit hoher optischer Transparenz auszeichnen [7]. Plasmaprozesse ermöglichen zudem gegenüber Lacksystemen die homogene Beschichtung von großflächigen, komplexen 3D-Bauteilen und die Integrierbarkeit weiterer Zusatzfunktionen wie Sonnenschutz, Heizbarkeit oder Antennenfunktion in ein solches System. Die bisherigen kratzbeständigen Vakuumbeschichtungen können nur in Kombination mit einer nasschemischen, UV-absorbierenden Haftschicht genutzt werden, was den Prozess sehr teuer macht. Wirtschaftlich werden die Plasmabeschichtungen erst, wenn alle Funktionen in einem Vakuumschritt realisierbar sind. Voraussetzung dafür ist ein ebenfalls unter Vakuumbedingungen abscheidbarer UV-Schutz. Vakuumbeschichtungsverfahren zur Erzeugung von anorganischen Schichten (z.B. Zinkoxid) und Interferenzschichtsystemen mit hoher Reflektivität im UV-Bereich wurden entwickelt, konnten sich jedoch nur begrenzt etablieren. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Herstellung von vakuumprozessierten organisch-anorganischen Hybridschichten zum UV-Schutz von Polycarbonat durch Zugabe von thermisch verdampften UV-Absorbern in einem PECVD-Prozess möglich ist [8]. Die erzielte UV-Beständigkeit war jedoch noch ungenügend. Eine Auseinandersetzung mit den Schichteigenschaften und dem daraus resultierenden optischen Verhalten der Hybridschichten fand in diesem Zusammenhang nicht statt. An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an. Es galt zu klären, ob die organischen UV-Absorber

eine ausreichende Stabilität für eine thermische Verdampfung aufweisen und wie sich die optischen Eigenschaften der organischen Moleküle bei Koverdampfung mit einer anorganischen Matrix verhalten. Es wurde dazu ein PVD-Prozess ohne Plasmaeinwirkung gewählt, um Schädigungen der Moleküle durch energiereiche Strahlung und Plasmateilchen zu vermeiden. Die UV-absorbierenden Verbindungen besitzen eine hohe Absorption für Wellenlängen kleiner 400 nm und eine hohe Transmission im visuellen Spektralbereich. Die Moleküle zeichnen sich außerdem durch einen reversiblen Mechanismus zur Umwandlung der schädlichen UV-Strahlung in unkritische Wärme aus. Dieser Energieumwandlungsmechanismus muss intakt sein, damit die Effektivität und Photostabilität der UV-Absorber lange Zeit erhalten bleibt. Die Aufklärung der Organik-Matrix-Wechselwirkung und deren Einfluss auf den Energieumwandlungsmechanismus ist Ziel der Arbeit, um die UV-Schutzwirkung solcher Hybridschichten beurteilen zu können.

Die Arbeit gliedert sich folglich in einen Grundlagenteil (Kapitel 2), in dem die Mechanismen der Photodegradation von Polycarbonat beschrieben werden, eine Übersicht zu organischen UV-Absorbern für Polycarbonat gegeben wird und eine Auseinandersetzung mit dem Stand der Technik zu Kratz- und UV-Schutzschichten für Polycarbonat erfolgt. In Kapitel 3 werden die verwendeten Materialien, die Beschichtungstechnik und die relevanten analytischen Methoden vorgestellt. Basierend auf einer Literaturstudie wurden aus der Vielzahl organischer UV-Absorbermoleküle das Benzotriazol Tinuvin 360, das Hydroxyphenyltriazin Tinuvin 1577 und das Cyanoacrylat semaSORB 20163 ausgewählt. Untersucht werden in den folgenden Kapiteln thermisch gedampfte Einzelschichten der organischen UV-Absorber (Kapitel 4) und die durch Koverdampfung dieser Moleküle mit einer anorganischen Matrix erhaltenen Hybridschichten (Kapitel 5). Die organischen Schichten und die entsprechenden organisch-anorganischen Hybridschichten werden bezüglich ihrer Schichtzusammensetzung, Schichtmorphologie, optischen Eigenschaften und UV-Schutzwirkung untersucht. Besonders Bezug genommen wird dabei auf die Wechselwirkung der verschiedenen UV-Absorbertypen mit einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix und deren Auswirkung auf die Absorptionseigenschaften der Schichten sowie deren Photostabilität. Die UV-Schutzwirkung der hergestellten organisch-anorganischen Hybridschichten auf Polycarbonat wird in Bewitterungsversuchen in Kapitel 6 nachgewiesen. Zusätzlich werden die anwendungsrelevanten Eigenschaften der Schichten auf PC diskutiert und ihre Kompatibilität mit weiteren funktionellen Schichten bewertet.



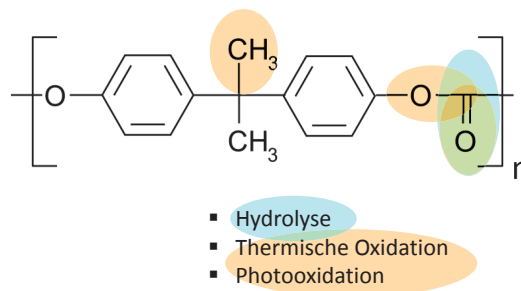
## 2. Photodegradation und UV-Schutz von Polycarbonat

*Dieses Kapitel befasst sich mit der Chemie der **Photodegradation von Polycarbonat** und behandelt dabei die Photo-Fries-Umlagerung und die Photooxidation. Diese Mechanismen sind wellenlängenabhängig und oberflächennah. Damit wird der UV-Schutz von Polycarbonat und speziell die Notwendigkeit von UV-Schutzschichten für Polycarbonatverglasung motiviert, um Vergilbung und Schichtdelamination durch eine geschwächte Grenzfläche zu vermeiden. Die Photodegradation kann durch **organische UV-Absorber** verzögert werden, indem die Strahlungsintensität durch Absorption verringert wird. Die geeigneten UV-Absorberklassen und deren Funktionsweise werden beschrieben. Die Verwendung dieser UV-Absorber in Schichtsystemen wird im **Stand der Technik** behandelt. Außerdem werden alternative UV-Schutzschichten vorgestellt. Es werden Vor- und Nachteile der Beschichtungen diskutiert und es erfolgt die Abgrenzung der vorliegenden Arbeit, die sich mit vakuumgedampften UV-Schutzschichten mit integrierten organischen UV-Absorbern beschäftigt, zu bislang verwendeten Beschichtungssystemen.*

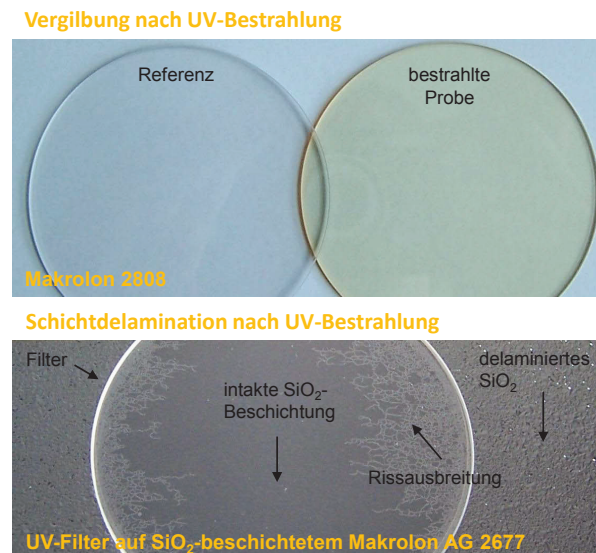
### 2.1 Photodegradation von Bisphenol-A-Polycarbonat

Unter Außenbewitterung zeigt sich bei Bisphenol-A-Polycarbonat (BPA-PC), wie bei vielen technischen Kunststoffen, nach einiger Zeit eine Änderung im ästhetischen Erscheinungsbild und eine Verringerung der mechanischen Stabilität. Ursache ist die Degradation des Materials aufgrund von Sonnenlicht, Feuchtigkeit, Temperatur und der Anwesenheit von Sauerstoff [9]. Die Molekülstruktur von Polycarbonat mit den für die verschiedenen Degradationsmechanismen kritischen Gruppen ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Die durch UV-Bestrahlung verursachte Vergilbung und eine Schichtdelamination durch Degradation der Polycarbonatoberfläche sind als Beispiel

für Schadensbilder in Abbildung 2.2 zu sehen.



**Abb. 2.1:** Strukturformel für Bisphenol-A-Polycarbonat mit den für die Degradation kritischen Gruppen.



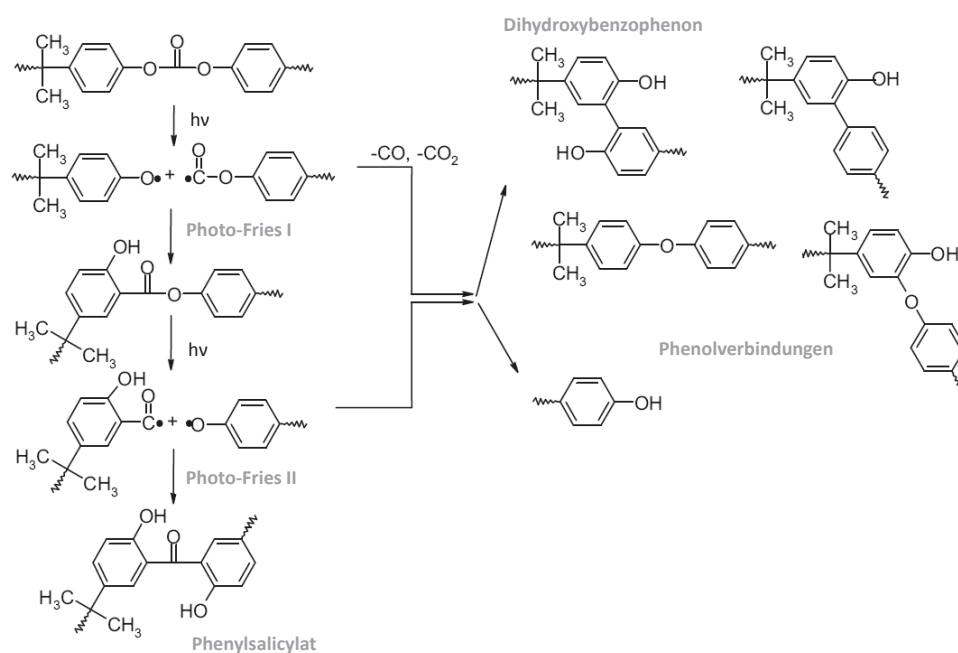
**Abb. 2.2:** Schadensbilder nach der UV-Bestrahlung von unbeschichtetem und beschichtetem PC. Vergilbung eines unbeschichteten Polymersubstrates (oben) und Schichtdelamination einer SiO<sub>2</sub>-Beschichtung durch Degradation der Polymeroberfläche (unten).

Um die Haltbarkeit des Kunststoffes zu erhöhen, ist ein Verständnis der Degradationsmechanismen notwendig. Der Fokus liegt bei BPA-PC auf der Photodegradation, die seit einigen Jahrzehnten intensiv untersucht wurde [10–15]. Einen großen Anteil haben dabei die Arbeiten der Gruppe von A. Rivaton [10, 14, 16–18], die seit den achtziger Jahren auf diesem Gebiet forscht. Demnach lässt sich die Photodegradation von Polycarbonat in die zwei Mechanismen Photo-Fries-Umlagerung und Photooxi-

dation unterteilen, die von der Bestrahlungswellenlänge und der Anwesenheit von Sauerstoff abhängen [14].

### 2.1.1 Photo-Fries-Umlagerung

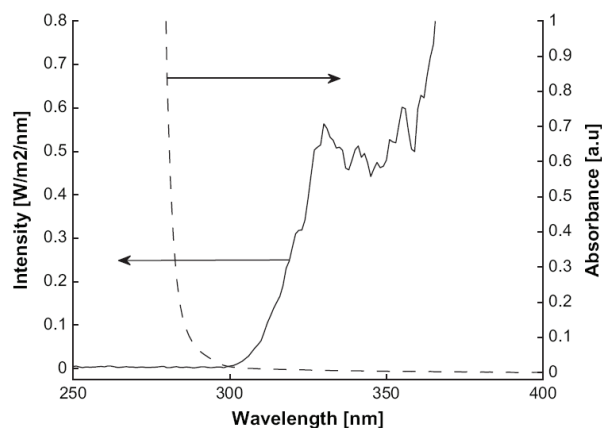
Bei kurzweiliger Bestrahlung des Polymers ( $\lambda < 300$  nm) absorbiert die aromatische Carbonateinheit die Strahlung und wird in einen angeregten Zustand überführt. Dies führt, wie in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt, zum Bindungsbruch der Carbonsäureesterbindung ( $R-COOR'$ ), was die Bildung zweier Radikale zur Folge hat. Durch zwei anschließende Photo-Fries-Umlagerungen kommt es zur Bildung von Phenylsalicylat, Dihydroxybenzophenon und verschiedenen Phenolverbindungen. Bei der Photo-Fries-Umlagerung handelt es sich um eine durch Bestrahlung ausgelöste radikalische Umlagerung eines Arylesters in ein entsprechendes Hydroxyketon.



**Abb. 2.3:** Schema der Photo-Fries-Umlagerung durch einen radikalischen Prozess, nach Ref. [14].

Inwieweit diese Reaktion einen Einfluss auf die Photodegradation unter Außenbewitterung hat, wurde kontrovers diskutiert [9, 14]. Die Überlagerung des Absorptionsspektrums von Polycarbonat mit dem natürlichen Sonnenspektrum in Abbildung 2.4 zeigt, dass erst Wellenlängen  $\lambda > 300$  nm bei der Außenbewitterung von

Bedeutung sind. Die Photo-Fries-Umlagerung besitzt die größte Quantenausbeute im Wellenlängenbereich von 260 nm bis 280 nm, konnte aber bis 320 nm nachgewiesen werden [19]. Der Nachweis der Photo-Fries-Produkte ist schwierig, da einige der Spezies unter Anwesenheit von Sauerstoff sehr leicht oxidieren und die Photo-Fries-Umlagerung zusätzlich unterdrückt wird. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Photo-Fries-Reaktion bei Außenbewitterung stattfindet und die Reaktionsprodukte, die unter anderem für die Gelbfärbung verantwortlich gemacht werden, vorliegen. Allerdings führt eine größere Menge von Reaktionsprodukten der Photo-Fries-Umlagerung nicht zu einer erhöhten Oxidationsrate, was gegen die Photo-Fries-Reaktion als Initiator für die Photooxidation spricht [15].

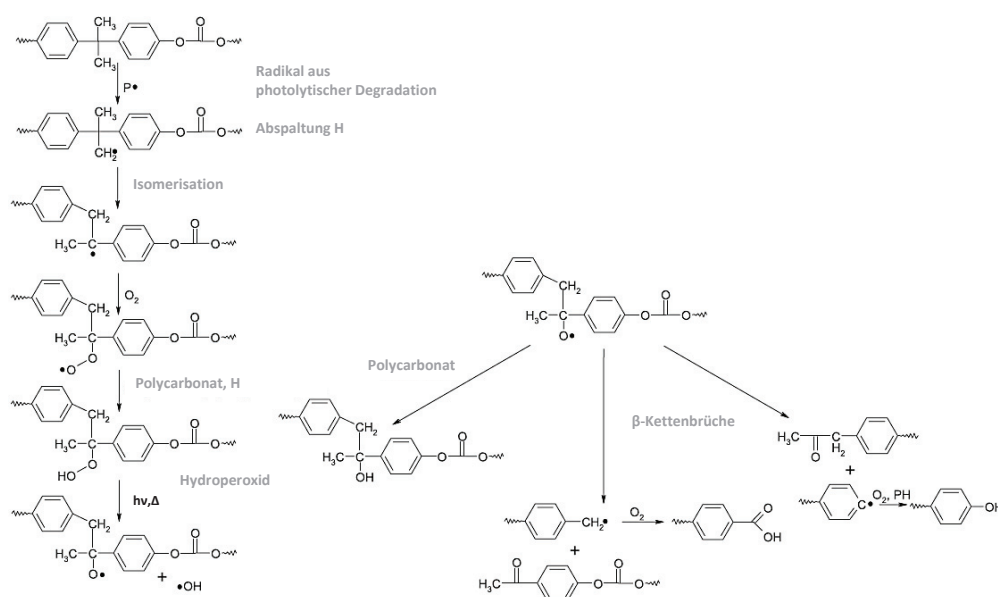


**Abb. 2.4:** Vergleich Sonnenspektrum gemessen in Sanary/Frankreich (—) und UV-Absorptionsspektrum eines BPA-PC-Films (- - -), aus Ref. [20].

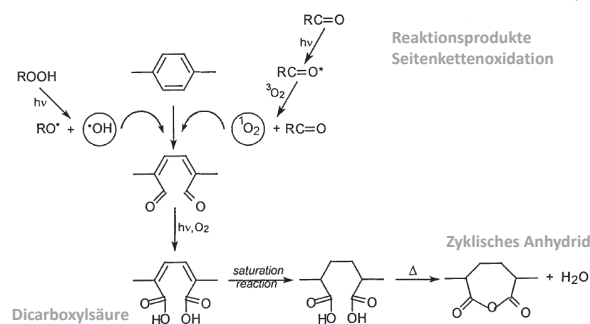
### 2.1.2 Photooxidation

Die Seitenkettenoxidation ist der dominierende Degradationsmechanismus bei Bestrahlungswellenlängen  $\lambda > 310$  nm unter Sauerstoffeinfluss. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 2.5 zu sehen. Um diesen autokatalytischen Prozess zu starten, ist ein initiiierendes Radikal notwendig. Es wurde lange davon ausgegangen, dass bei der Außenbewitterung die Photo-Fries-Reaktion [12] oder chromophorische Verunreinigungen [10] dafür verantwortlich sind. M. Diepens hat in ihren Arbeiten gezeigt, dass die Photo-Fries-Reaktion eine eher untergeordnete Rolle spielt [15, 20]. PBA-PC und Sauerstoff bilden einen Charge-Transfer-Komplex, dessen Absorptionsbereich sich mit dem Sonnenspektrum überlagert ( $\lambda > 290$  nm) und zur Bildung

von Radikalen führt. Die in der Anwesenheit von Sauerstoff gebildeten Radikale erzeugen photo-instabile Oxidationsprodukte, wie Hydroperoxid und aromatische Ketone. Das Hydroperoxid kann einen neuen Oxidationszyklus auslösen, weswegen man von einem autokatalytischen Prozess spricht. An den Reaktionsprodukten der Seitenkettenoxidation kann eine Ringoxidation stattfinden, die in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Diese findet bei Wellenlängen  $\lambda > 300$  nm und zusätzlichen thermischen Einflüssen statt und bildet stark färbende Oxidationsprodukte [12].



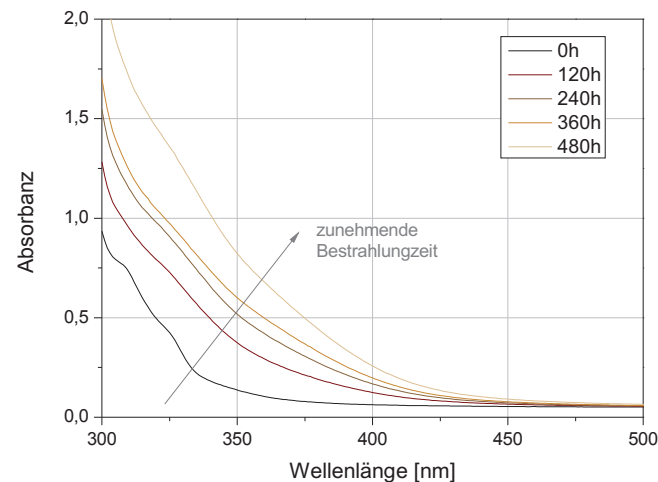
**Abb. 2.5:** Schema der Seitenkettenoxidation von BPA-PC, nach Ref. [14].



**Abb. 2.6:** Schema der Ringoxidation von BPA-PC, nach Ref. [14].

Die Photodegradation von Polycarbonat führt zu einer Gelbfärbung und durch Brüche der Polymerketten zur mechanischen Schwächung des Materials, was Mikrorisse, Trübung und Erosion zur Folge hat. Die Änderung der optischen Eigenschaften ist am Beispiel von Absorbanzspektren des Polycarbonats Makrolon 2808,

das keine UV-Stabilisatoren und Antioxidantien enthält, in Abbildung 2.7 gezeigt. Bei künstlicher UV-Bestrahlung mit Fluoreszenzlampen nimmt die Absorbanz für Wellenlängen  $\lambda < 500$  nm zu, was als Gelbfärbung wahrgenommen wird.

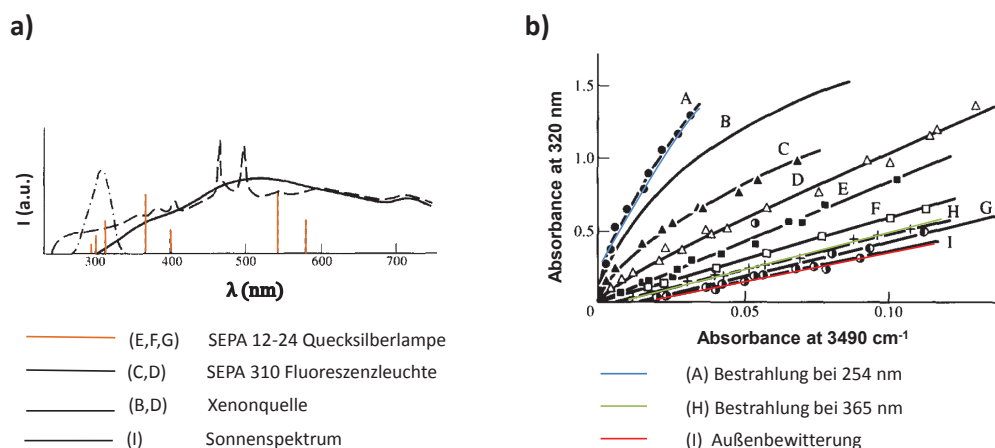


**Abb. 2.7:** Änderung der Absorbanz einer 1mm dicken Scheibe Makrolon 2808 bei simulierter Außenbewitterung durch UV-Bestrahlung mittels Fluoreszenzlampen.

### 2.1.3 Einfluss der Bestrahlungswellenlänge

Die Degradation von Polycarbonat ist empfindlich abhängig von der Bestrahlungswellenlänge. Dies hat zur Folge, dass bei der Verwendung künstlicher UV-Strahlungsquellen je nach Lampenspektrum gewisse Degradationsmechanismen bevorzugt werden. Damit ist es möglich, die Photoreaktionen für analytische Zwecke zu trennen. Das photochemische Verhalten von Polycarbonat bei Außenbewitterung, also durch polychrome Bestrahlung, lässt sich nicht allein durch eine Überlagerung der zwei photochemischen Prozesse beschreiben, sondern ist eine Kombination aus direkter Photoumwandlung und der photoinduzierten Oxidation. Je nach spektraler Verteilung wird demnach der Ablauf des Degradationsprozesses durch die vorrangig gebildeten Reaktionsprodukte beeinflusst. So ist Phenylsalicylat ein Photosensibilisator für die langwellige Photooxidation, wohingegen Dihydroxybenzophenon die photoinduzierte Oxidation verzögert, da es die Hydroxy-2-Benzophenonstruktur aufweist und damit zu den UV-Absorbern gehört. Bei der realistischen Simulation von Außenbewitterung müssen geeignete Strahlungsquellen und Filter verwendet werden. Abbildung 2.8 zeigt für die Simulation typische Lampenspektren im Vergleich

zum Sonnenspektrum und deren Einfluss auf das Absorptions- und IR-Spektrum von Polycarbonat. Aufgetragen ist die zunehmende Absorption bei 320 nm über die Zunahme der IR-Absorptionsbande bei  $3490\text{ cm}^{-1}$ , die nach A. Rivaton den Phenylsalicylatspecies bzw. den Phenolverbindungen zugeordnet wurden [14]. Es konnte damit gezeigt werden, dass die meisten künstlichen Bewitterungen durchaus verschiedene Degradationsprozesse begünstigen und weitere Faktoren, wie die Temperatur, zusätzlich Einfluss haben. Ein Vergleich typischer Bewitterungstests mit gefilterter Xenonbeleuchtung und Außenbewitterung von M. Diepens zeigte ebenfalls die Abhängigkeit der Photodegradationsmechanismen von der spektralen Verteilung, der Intensität und dem Klima [21]. Da bei der künstlichen Bewitterung die Strahlungsintensität bewusst erhöht wird, um eine beschleunigte Alterung herbeizuführen, ist eine konstante Wellenlängenverteilung wichtig, damit keine Änderungen im Degradationsmechanismus herbeigeführt werden [22]. Dennoch ist eine Abschätzung von Skalierungsfaktoren aufgrund der komplexen Schädigungsmechanismen nicht trivial.



**Abb. 2.8:** a) Vergleich der Spektren verschiedener UV-Bestrahlungsquellen und b) die dadurch verursachte Änderungen im UV-Absorptionspektrum von PC bei 320 nm und im IR-Spektrum bei  $3490\text{ cm}^{-1}$ .

(A) Bestrahlung bei 254 nm; (B) und (D) Bestrahlung mit ungefilterten und gefilterten Xenonlicht; (C) und (D) Bestrahlung mit ungefilterten und gefilterten Fluoreszenzphosphorleuchten; (E), (F) und (G) Bestrahlung mit einer SEPA 12-24-Quecksilberlampe mit Borosilikatfilter bei  $80^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  und  $45^\circ\text{C}$ ; (H) Bestrahlung bei 365 nm; sowie (I) Außenbewitterung, aus Ref. [14].

### 2.1.4 Degradationstiefe

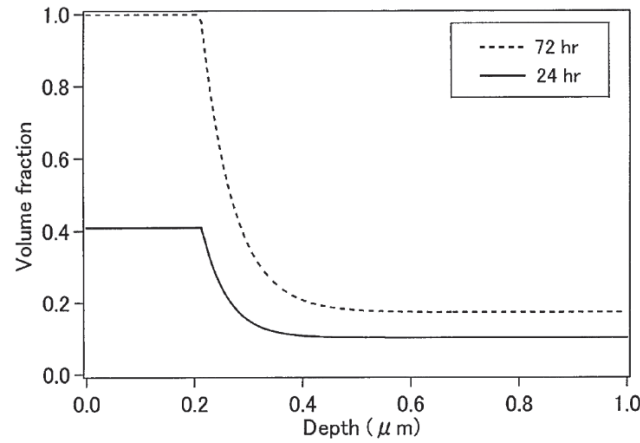
Die Photodegradation von Polycarbonat ist ein oberflächennaher Prozess, dessen Eindringtiefe nur wenige  $\mu\text{m}$  beträgt. Die Angaben für die Eindringtiefe variieren jedoch entsprechend der Genauigkeit der verwendeten Messmethoden. A. Factor gab eine Eindringtiefe von  $25\ \mu\text{m}$  an [9]. A. Rivaton hat gezeigt, dass die kurzwellige UV-Strahlung ( $\lambda \leq 310\ \text{nm}$ ) fast vollständig in den ersten  $3\ \mu\text{m}$  absorbiert wird und die Reaktionsprodukte der Photo-Fries-Umlagerung nur oberflächlich vorliegen [14]. Diese Schicht erreicht einen stationären Zustand, wenn die reaktiven Gruppen des PC vollständig oxidiert sind. Für langwelligere Bestrahlung ( $\lambda \geq 310\ \text{nm}$ ) wurde ein deutlicher Gradient in der Konzentration der Reaktionsprodukte bis  $20\ \mu\text{m}$  Tiefe gemessen. Unter Einfluss von Sauerstoff und mit zunehmender Bestrahlungszeit ändert sich die Degradationstiefe kaum. Nach Abbildung 2.9 fand N. Nagai nach einer Bestrahlungszeit von 24 h mit einer spektralen Verteilung von 295 nm bis 780 nm eine extreme Schädigung bis  $0,2\ \mu\text{m}$  und konnte noch vermehrt Reaktionsprodukte bis  $0,5\ \mu\text{m}$  nachweisen [23]. Bei Verlängerung der Bestrahlungszeit auf 72 h degradierte die  $0,2\ \mu\text{m}$  Schicht vollständig, nahm aber in der Tiefe nicht weiter zu. Die Ursache für die oberflächlich begrenzte Degradationsschicht sind Photoprodukte, die selbst verstärkt UV-Strahlung absorbieren, was in einer geringeren Eindringtiefe für weitere UV-Strahlung resultiert und damit die fortschreitende Degradation verzögert. Dies ist auch der limitierende Faktor bei der Photooxidation. Die verstärkte Schädigung der Oberfläche im Vergleich mit dem Bulkmaterial wird außerdem in Unterschieden beim Molekulargewicht und der Orientierung von Polymerketten vermutet.

## 2.2 Organische UV-Absorber

Die Funktionsweise von organischen UV-Absorbern beruht auf der Schwächung der Strahlungsintensität durch Absorption. Fällt ein monochromatischer Lichtstrahl mit der Intensität  $I$  auf ein homogenes, isotropes Medium, so kann er durch dieses absorbiert werden [24]. Die Abnahme der Intensität  $dI$  ist der Intensität  $I$  und der durchstrahlten Dicke  $dx$  der absorbierenden Schicht proportional. So gilt

$$dI = -\alpha I dx, \quad (2.1)$$





**Abb. 2.9:** Tiefenprofil des Volumenanteils von Photodegradationsprodukten bei der Bestrahlung von PC nach 24 h und 72 h Bewitterung, aus Ref. [23].

wobei  $\alpha$  ein für das Medium charakteristischer und von der Wellenlänge  $\lambda$  bzw. Wellenzahl  $\nu$  des Lichtes abhängiger Absorptionskoeffizient ist. Mit  $I_0$  als Ausgangsintensität ergibt die Integration dieser Beziehung über die Schichtdicke  $d$  das Lambert-Beersche-Gesetz

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (2.2)$$

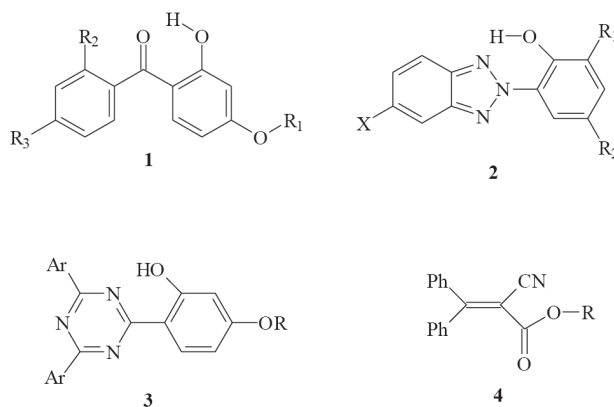
wobei der Absorptionskoeffizient  $\alpha = 4\pi\nu k$  beträgt und den Extinktionskoeffizienten  $k$  beinhaltet. Die Abschwächung der Strahlung kann durch Absorption, Streuung, Beugung und Reflexion erfolgen. Sind die Verluste durch Streuung und Beugung vernachlässigbar und wird die Reflexion bei der Messung berücksichtigt, so wird  $A$  als Absorbanz bezeichnet (allgemeiner wird für die Abschwächung von Strahlung durch ein Medium auch der Begriff Extinktion verwendet). Aus Gleichung 2.2 ergibt sich Absorbanz  $A$  mit

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha \cdot d. \quad (2.3)$$

Die Effizienz von organischen UV-Absorbern unterliegt dem Lambert-Beerschen-Gesetz. Eine gute UV-Stabilität erhält man also durch eine Verbindung mit hohem Extinktionskoeffizienten oder einer hohen Absorberkonzentration bzw. Schichtdicke.

### 2.2.1 Absorberklassen

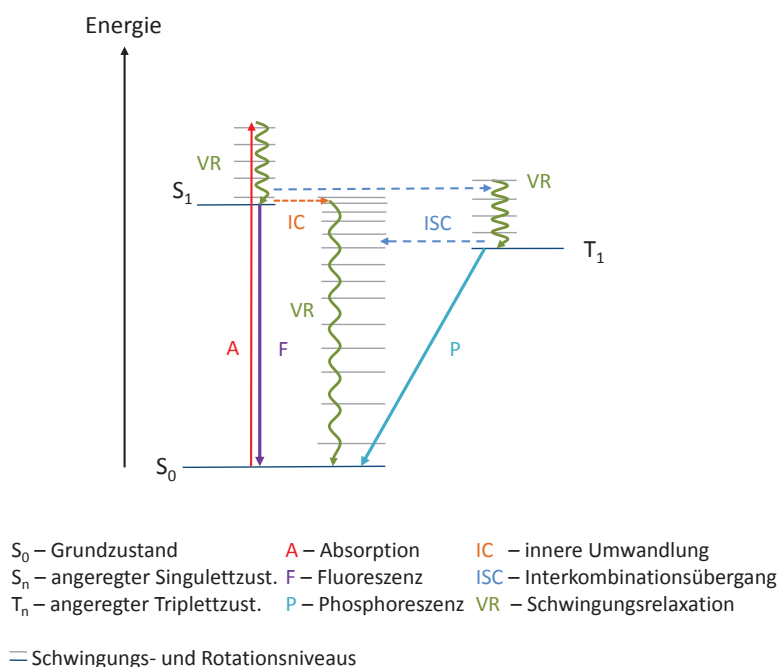
Eine Vielzahl von Chromophoren absorbiert UV-Strahlung, aber nur wenige Verbindungen eignen sich als UV-Absorber. Neben einem möglichst hohen Extinktionskoeffizienten ist es notwendig, dass diese Verbindungen die absorbierte Strahlungsenergie unkritisch umwandeln, ohne dabei selbst zu degradieren. Außerdem müssen sie in der Matrix so lange bestehen, wie die erwartete Lebenszeit des zu schützenden Substrates ist. Die wichtigsten Absorberklassen sind in Abbildung 2.10 zusammengefasst. Bei den Benzophenonen (Struktur **1**), Benzotriazolen (Struktur **2**) und Triazinen (Struktur **3**) handelt es sich um protische Verbindungen. Die Verbindungen zeigen zwei Absorptionsmaxima bei  $\lambda \sim 290$  nm und im Bereich von 320 nm bis 350 nm. Die Lage der Absorptionsmaxima ist abhängig von den Substituenten die mit  $R_{1-3}$  bzw. Ar bezeichnet sind. Die Triazine sind erst seit den 1980er Jahren verbreitet. Sie zeichnen sich durch einen hohen Extinktionskoeffizienten und eine sehr gute Photostabilität aus. Das Cyanoacrylat (Struktur **4**) ist eine aprotische Verbindung und zeigt nur ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda \sim 305$  nm. Es ist geeignet für polare oder phenylkritische Polymere. Weitere weniger verbreitete Absorberklassen sind Oxalanilide, Benzylmalonate, Formamide und Benzoxazinone, die teilweise eine nur geringe Photostabilität aufweisen.



**Abb. 2.10:** Strukturen der häufigsten UV-Absorber: (1) Benzophenon, (2) Benzotriazol, (3) Hydroxyphenyltriazin und (4) Cyanoacrylat, aus Ref. [25].

## 2.2.2 Energieumwandlungsmechanismen

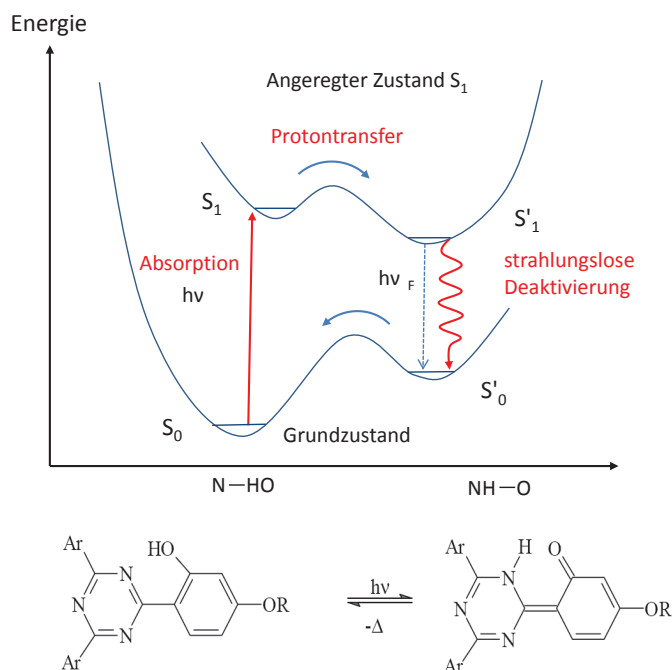
Die als Folge der Absorption eines Photons möglichen molekularen photophysikalischen Prozesse lassen sich mit dem Jablonski-Diagramm (siehe Abb. 2.11) veranschaulichen. Der Übergang vom angeregten Zustand ( $S_n$ ) zurück in den Grundzustand  $S_0$  kann durch Emission von Strahlung oder über strahlungslose Übergänge erfolgen. Die auftretenden Prozesse hängen dabei von der Molekülstruktur und der molekularen Umgebung ab [26]. Allgemein erfolgt bei den protischen UV-Absorbern die Energieabgabe nach der Absorption durch innere Umwandlung (IC, engl.: internal conversion) und Schwingungsrelaxationen (VR, engl.: vibrational relaxation).



**Abb. 2.11:** Jablonski-Diagramm für die schematische Darstellung von monomolekularen photophysikalischen Prozessen, nach Ref. [26].

Die Photophysik der protischen UV-Absorber wie Benzophenone, Benzotriazole und Triazine wurde intensiv studiert [27–30]. Diese Verbindungen besitzen tautomere Formen im angeregten und im Grundzustand, wobei die Überführung durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung (IMHB, engl.: intramolecular hydrogen bond) mittels intramolekularem Protonentransfer im angeregten Zustand (ESIPT, engl.: excited state intramolecular proton transfer) erfolgt. Der ESIPT-Mechanismus ist in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt. Infolge der Absorption eines Photons wird das Molekül aus seinem Grundzustand ( $S_0$ ) in einen angeregten Singulett-

zustand überführt ( $S_1$ ). Dort findet durch Verschiebung der Elektronendichte der intramolekulare Protonentransfer zu einer protontransferierten Spezies ( $S'_1$ ) im angeregten Zustand statt. Dieser Prozess ist sehr schnell, so dass in der Regel keine Fluoreszenz beobachtet wird.  $S'_1$  gibt die Energie über einen strahlungslosen Übergang als Wärme an die umgebende Matrix ab und bildet eine protontransferierte Spezies im Grundzustand ( $S'_0$ ). Ein erneuter Protontransfer überführt das Molekül zurück in den Grundzustand ( $S_0$ ). Dieser Zyklus benötigt nur Pikosekunden und ist, solange die Molekülstruktur intakt ist, wiederholbar. Der ESIPT ist die Grundvoraussetzung für die Stabilität des UV-Absorbers. Faktoren, die Einfluss auf die Stärke der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung haben, beeinflussen auch die Photostabilität des UV-Absorbers. So sind polare Lösungsmittel in der Lage die Wasserstoffbrückenbindung zu trennen, was zu Fluoreszenz und Photoaktivität führt [25].



**Abb. 2.12:** Vereinfachtes Schema des ESIPT-Mechanismus für protische UV-Absorber am Beispiel von Hydroxyphenyltriazin, nach Ref. [25, 27].

Der Energieumwandlungsmechanismus für das aprotische Cyanoacrylat ist weniger gut untersucht. Wahrscheinlich ist eine Charge-Separated-Spezies bei der im angeregten Zustand Ladungstrennung vorliegt. Solch eine Struktur erlaubt Energieabga-

be durch Rotation oder Vibration um die zentrale Bindung [25,31].

### 2.2.3 Stabilität organischer UV-Absorber

Die Diskussion der Stabilität organischer Absorber bezieht sich auf die Chemie der Photodegradation dieser Verbindungen und den physikalischen Verlust durch Migration, Verflüchtigung oder Auslaugung aus der Materialoberfläche. Der chemische Verlust von UV-Absorbern kann durch eine Vielzahl von Degradationsmechanismen verursacht sein, der wichtigste Faktor ist jedoch die umgebende Matrix. So können intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen UV-Absorber und polarer Matrix den ESIPT-Mechanismus schwächen und das Molekül anfällig für Photoreaktionen machen. Außerdem sind Photooxidationsprodukte der Matrix, wie freie Radikale, in der Lage die Degradation von UV-Absorbern zu beschleunigen [25]. In diesem Zusammenhang ist die Verwendung weiterer Additive wie sterisch gehinderter Amine (HALS) angebracht, die als Radikalfänger die Degradation verzögern. Der physikalische Verlust von UV-Absorbern aus der Matrix ist beeinflusst durch die Löslichkeit in der Matrix und in Wasser, Diffusionskoeffizienten und den Dampfdruck der Verbindung. Die UV-Absorbermoleküle können in der Matrix durch hohes Molekulargewicht, Polymerisation oder chemische Anbindung stabilisiert werden. Der physikalische Verlust von UV-Absorbern ist weniger kritisch bei Matrixmaterialien mit hohen Glasübergangstemperaturen  $T_g$ . Er spielt vorrangig eine Rolle bei Prozessschritten mit hohen Temperaturen oder in Kombination mit chemischen Degradationsmechanismen. Um Abschätzungen über die Langzeitstabilität von UV-Absorbern oder Beschichtungen zu machen, ist die Kinetik der UV-Absorberdegradation von Interesse. Da entsprechend Formel 2.2 die Absorbanz einer Schicht proportional der Schichtdicke und damit der UV-Absorbermenge ist, kann vereinfacht der Verlust der Absorbanz  $A$  anstelle des UV-Absorberverlustes diskutiert werden. Nach D.R. Bauer [32] gilt

$$A_t = \log_{10}(10^{(A_0 - k_v t)} - 10^{-k_v t} + 1). \quad (2.4)$$

Dabei ist  $k_v$  eine Geschwindigkeitskonstante und  $t$  die Zeit, die proportional der absorbierten Lichtdosis ist. Die Kinetik ist abhängig von der Absorbanz der Schicht [25]. So gilt für Schichten mit hohem UV-Absorbergehalt und hoher Absorbanz ( $A_0 > 1$ )

$$A_t = A_0 - k_v t. \quad (2.5)$$

Das heißt, das einfallende Licht wird komplett absorbiert, unabhängig davon wie viel Absorber tatsächlich in der Schicht ist und wie die Eindringtiefe des Lichtes ist. Über die gesamte Schicht wird eine konstante maximale Verlustrate für den UV-Absorber ermittelt. Für Bereiche mit geringer Absorbanz ( $A_0 < 0,1$ ), wie es an der Oberfläche der Fall ist, gilt

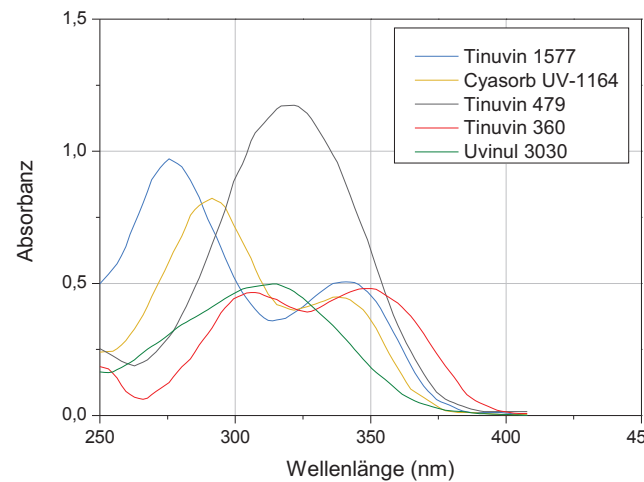
$$\log_{10}\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -k_v t. \quad (2.6)$$

Dabei ist die Lichtintensität nahezu konstant über die betrachtete Schichtdicke und die Ableitung einer Halbwertszeit für das UV-Absorbermolekül möglich.

## 2.2.4 UV-absorbierende Additive für Polycarbonat

Die als Additive für Polycarbonat verwendeten UV-Absorber wurden hinsichtlich ihrer Absorptionseigenschaften und Langzeitstabilität von M. Grob [33] diskutiert. Verglichen werden hier vorrangig Benzotriazole (BTZ), Cyanoacrylate (CA) und Hydroxyphenyltriazine (HPT). Die Absorptionsspektren für diese Verbindungen, gelöst in Chloroform, sind in Abbildung 2.13 zu sehen. Obwohl die Verbindungen alle eine gute UV-Absorption bis nahe 400 nm zeigen, ist die Photostabilität deutlich verschieden. Die HPT-Verbindungen (Tinuvin 1577, Cyasorb UV-1164, Tinuvin 479) zeigen generell eine bessere Stabilität als BZT und CA (siehe Abbildung 2.14). Nach G. Rytz [34] wird die höhere Photostabilität des UV-Absorbers Tinuvin 1577 im Vergleich mit Tinuvin 360 mit einer stärker ausgeprägten intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung begründet. Vergleicht man die Triazinverbindungen, die sich bezüglich ihrer Substituenten unterscheiden, so variieren diese in ihrem Absorptionsverhalten und der Photostabilität. Außerdem beeinflussen die Substituenten die Prozess- und Langzeitstabilität. So sind biphenylsubstituierte Triazine wie Tinuvin 479 deutlich beständiger gegen Verflüchtigung und damit optimiert für Anwendungen im Außenbereich.

Auch M. Diepens vergleicht verschiedene UV-Absorber bezüglich ihrer Schutzwirkung in Polycarbonat [35]. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Triazinverbindungen Tinuvin 1577 und Cyasorb UV-1164 einen effektiveren UV-Schutz bieten

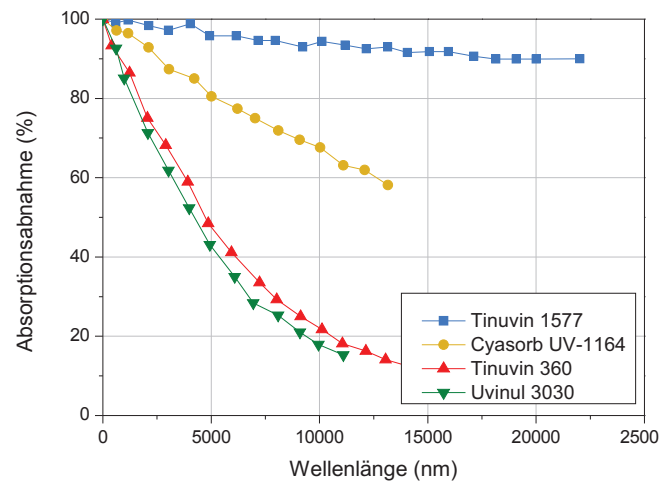


**Abb. 2.13:** Absorptionsspektren von UV-Absorbern, empfohlen für PC (10 ppm in  $\text{CHCl}_3$ ), nach [33].

als Benzotriazole und Cyanoacrylate. Ein vollständiger Schutz der Polycarbonatoberfläche kann durch Zugabe von UV-Absorbern in die Polycarbonatmasse nicht erreicht werden. Die UV-Absorber liegen an der Oberfläche trotz hoher Strahlungsbelastung in vergleichsweise geringen Konzentrationen vor. Hinzu kommt, dass die oberflächennahen UV-Absorber die energiereiche kurzwellige Strahlung, die nur eine geringe Eindringtiefe hat, absorbieren und dadurch selbst zersetzt werden können. Damit wird der UV-Schutz an der Oberfläche verbraucht, die Photodegradation kann fortschreiten und es kommt zur Vergilbung und mechanischen Schwächung der Oberfläche. Eine hohe UV-Absorberkonzentration im Polycarbonat ist nicht ökonomisch und führt ebenfalls zu einer Verfärbung aufgrund der geringen Absorption aller UV-Absorber im sichtbaren Spektralbereich. Sinnvoll ist es daher, die Bestrahlung der Polycarbonatoberfläche durch das Aufbringen von UV-absorbierenden Schichten gänzlich zu vermeiden. Der Vorteil einer UV-absorbierenden Schicht gegenüber UV-Absorbern im Polycarbonatsubstrat wurde von M. Diepens experimentell nachgewiesen [35]. Die Photodegradation und die Bestrahlungsintensität folgen einem reziproken Zusammenhang

$$k_v = A \cdot I^{p_s}, \quad (2.7)$$

wobei  $k_v$  die Reaktionsgeschwindigkeit und  $p_s$  der Schwarzschildkoeffizient mit  $p_s \leq 1$ , ist [22, 36]. Wird also durch die Schicht die Strahlungsintensität halbiert, so



**Abb. 2.14:** Abnahme der Absorption verschiedener UV-Absorber in einem 20  $\mu\text{m}$  PMMA-Film, nach [33].

halbiert sich entsprechend die Geschwindigkeit der Photodegradation im Polymer-substrat.

## 2.3 Stand der Technik: UV-Schutzschichten für Polycarbonat

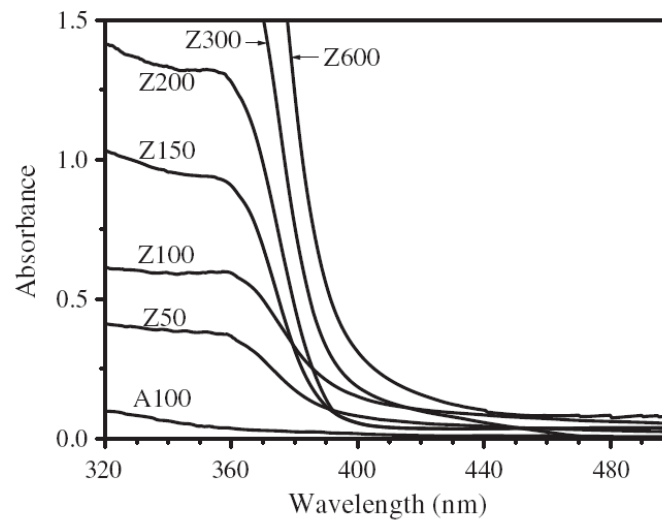
Für eine Vielzahl von Anwendungen ist eine Funktionalisierung der Polycarbonatoberfläche essentiell. Im Bereich PC-Verglasung liegt der Fokus auf Kratzschutzbeschichtungen zur Verbesserung der mechanischen Beständigkeit der Oberfläche, aber auch optische oder dekorative Beschichtungen werden benötigt. Eine langanhaltende Funktionalisierung unter dem Einfluss von Außenbewitterung kann nur garantiert werden, wenn die Schichtsysteme mit einem zusätzlichen UV-Schutz ausgestattet werden. Dabei wird ein UV-Absorber in das Schichtsystem eingebracht, um die UV-Strahlung zu absorbieren und Schichtdelamination sowie Vergilbung zu vermeiden. Im Falle des Polycarbonats ist eine vollständige Absorption im UV-Bereich sowie eine steile Absorptionskante bei 400 nm erwünscht. Somit wird ein ausreichender UV-Schutz erzielt, ohne einen störenden Farbeindruck im visuellen Spektralbereich zu hinterlassen. Geeignete Materialien sind anorganische Verbindungen mit einer Bandlücke von  $\sim 3,1$  eV oder organische Chromophore.



### 2.3.1 Anorganische UV-Schutzschichten

Sehr gute Absorptionseigenschaften für die Anwendung auf Polycarbonat zeigt Zinkoxid (ZnO), das intensiv von Moustaghfir et al. untersucht wurde [37]. Das Absorptionsverhalten dieser durch Magnetronspputtern hergestellten Schichten ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Durch Kombination mit einer Aluminiumoxid-Startschicht ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) konnte die photokatalytische Aktivität der ZnO-Schicht an der PC-Grenzfläche verringert und die Langlebigkeit deutlich erhöht werden [38]. Das System PC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeichnet sich zusätzlich durch eine geringere Permeabilität für Sauerstoff aus, und eine damit verringerte Photooxidation, sowie eine gesteigerte mechanische Stabilität [39]. Die Herstellung von ZnO-basierten Schichten auf Polycarbonat kann auch durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) erfolgen, wobei ein organischer Präkursor, zum Beispiel Diethylzink, unter Plasmaeinfluss zu ZnO oxidiert [40]. Eine organisch modifizierte und damit hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften für Polycarbonat optimierte ZnO-Beschichtung konnte mit einem PVD-PECVD-Hybridprozess hergestellt werden [41]. Weitere Verbindungen wie Zinksulfid (ZnS) [42], Zinkselenid (ZnSe) [43] oder das Ceroxid  $\text{CeO}_2$  [44] zeigen ebenfalls geeignete Bandlücken. Die Bandlücke kann sowohl durch Dotierung, wie im Falle von schwefel-dotiertem Zinkoxid ( $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ) [45], als auch durch die Schichtmorphologie beeinflusst werden. Die Herstellung von anorganischen UV-Schutzschichten erfolgt vorrangig durch Vakuumbeschichtungsprozesse. Es gibt jedoch Ansätze ZnO- oder  $\text{Zn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel in Lacke oder Sol-Gel-Schichten zu integrieren [46, 47].

Eine Alternative zu anorganischen Einzelschichten ist die Verwendung eines vakuumgedampften optischen Interferenzschichtsystems basierend auf dünnen Schichten hoch- und niedrigbrechender Materialien, die vorrangig verwendet werden um optische Schichtsysteme für Entspiegelungen, Strahlteiler, Reflektoren oder Filter herzustellen. Durch einen geeigneten Aufbau des Schichtsystems kann die Reflexion im UV-Bereich erhöht und damit ein UV-Schutz erzielt werden [48]. Eine mögliche Antireflexbeschichtung mit integriertem UV-Schutz, realisiert durch alternierende Schichten von niedrigbrechendem  $\text{SiO}_2$  und hochbrechendem  $\text{TiO}_2$  bzw.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , eignet sich für moderate Anforderungen bezüglich UV- und Kratzschutz, wie sie zum Beispiel bei Displays im Fahrzeuginnenraum vorzufinden sind.



**Abb. 2.15:** UV-Vis-Absorbanzspektren von 100 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A100) und 50, 100, 150, 200, 300 und 600 nm dicken ZnO-Schichten (bezeichnet mit Z50, Z100, Z150, Z200, Z300 und Z600) auf PC, aus Ref. [38].

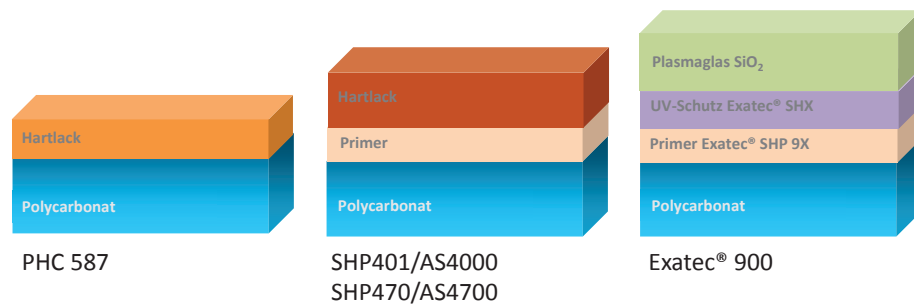
### 2.3.2 UV-Schutzschichten mit organischen UV-Absorbern

Sehr verbreitet für den UV-Schutz von Polycarbonat ist die Verwendung von organischen UV-Absorbern. Diese werden sowohl als Photostabilisatoren dem Polycarbonatgrundmaterial zugegeben, als auch in Beschichtungen integriert. Die verschiedenen UV-Absorberklassen und deren Funktionsweise wurden detailliert in Abschnitt 2.2 beschrieben. Verwendet werden die organischen UV-Absorber in nasschemischen Beschichtungen, die aus einem vernetzbaren Binder und diversen Additiven bestehen. Als Binder für UV-beständige Kratzschutzlacke werden Alkylacrylate, Polyurethane und häufig Siloxane verwendet. Diese sind lösungsbasiert und können als einige Mikrometer dicke Schichten durch eine Vielzahl von Nassbeschichtungsverfahren wie Sprüh-, Flut- oder Tauchbeschichtung aufgebracht werden. Die Vernetzung des Binders erfolgt durch thermisches Härten oder UV-Bestrahlung. Die organischen UV-Absorber müssen im Lack lösbar sein, um einen homogenen UV-Schutz zu gewährleisten. In den Schichten können organische UV-Absorber der Klassen 2-Hydroxybenzophenone, 2-(2-Hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, 2-Cyanoacrylate und Oxalanilide eingebracht sein [49]. UV-absorbierende Verbindungen werden vorrangig von der Firma BASF vertrieben. Die Handelsnamen sind dabei Uvinul und Tinuvin, wobei die Tinuvine

von der Fa. Ciba übernommen wurden. Ein weiterer Anbieter ist die Fa. Cytec, die ihre UV-Absorber unter dem Handelsnamen Cyasorb vertreibt. Es gibt noch kleine Unternehmen, die sich auf die weniger verbreiteten UV-Absorber spezialisiert haben, zum Beispiel die Fa. Clariant oder die sema GmbH. Ein ausreichender UV-Schutz kann meist nicht durch einen einzelnen UV-Absorber erhalten werden, weswegen verschiedene UV-Absorber kombiniert werden [50]. Besonders hervorgehoben für den Schutz von Polycarbonat werden dabei biphenylsubstituierte und triphenylsubstituierte Triazine. Die Sol-Gel-Technologie ermöglicht die Herstellung sogenannter Hybridlacke, das sind organisch modifizierte  $\text{SiO}_2$ -Schichten, die sich von einer reinen Siloxanschicht durch bessere Haftung und geringer Rissneigung unterscheiden [51]. Mit entsprechenden Präkusoren lässt sich auch eine UV-absorbierende Titanoxidmatrix ( $\text{TiO}_2$ ) herstellen, in die organische UV-Absorber integriert werden, um einen verbesserten UV-Schutz zu erzielen [52]. Die Lacke eignen sich außerdem als Matrix für Nanopartikel, die sehr gute Abrasionseigenschaften zeigen. Dabei handelt es sich um keramische Partikel [53], wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel [54] oder  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel, die außerdem einen gewissen UV-Schutz gewährleisten [55]. Der Nachteil von lackbasierten Systemen ist, dass diese organischen Verbindungen als Matrixmaterialien enthalten, die anfällig für Photodegradation sind. So ist Photooxidation bei Polyurethan verantwortlich für Kettenbrüche und eine Schwächung der PC/Lack-Grenzfläche [56], womit die Haltbarkeit dieser Beschichtungen begrenzt ist.

Höchste Anforderungen an den Kratz- und UV-Schutz stellen die Automobilhersteller bei der Außenverglasung mit Polycarbonat, wie zum Beispiel bei den Scheinwerferstreuscheiben oder Seiten-, Heck- und Dachverglasungen. Bisher sind nur wenige kommerzielle Schichtsysteme erhältlich, die diesen Anforderungen gerecht werden und bereits in Fahrzeugen Anwendung finden. Führend ist dabei die Firma Momentive, die verschiedene für Polycarbonat optimierte Lacksysteme anbietet. Die Lacke PHC 587, AS 4000 und AS 4700 sind in Abbildung 2.16 zusammengefasst [57]. Diese Lacksysteme zeichnen sich durch eine Siloxan-Hartschicht aus, die je nach Schichtsystem mit einer Primerschicht zur Haftvermittlung kombiniert und thermisch gehärtet wird. In beide Schichten werden organische UV-Absorber eingebracht, um die UV-Stabilität zu gewährleisten.

Eine Weiterentwicklung der beschriebenen Lacksysteme sind Beschichtungen, bei denen die Hartschicht mittels eines Plasmaprozesses abgeschieden wird. Diese Systeme vereinen die sehr gute Haftung und UV-Beständigkeit des Lacksystems mit der



**Abb. 2.16:** Lackbasierte Beschichtungssysteme für Polycarbonatverglasung im Fahrzeugbau. Schematische Darstellung der Lacksysteme der Firma Momentiv und des mit PECVD kombinierten Lacksystems von Exatec<sup>®</sup> 900, nach Ref. [58].

Härte einer glasartigen SiO<sub>2</sub>-Plasmabeschichtung. Eine Kombination von AS 4000 und eine durch plasmaaktivierte Hohlkathodenbogenentladung (HAD) abgeschiedene SiO<sub>2</sub>-Hochratenbeschichtung ist in [6] beschrieben. Ein ähnliches System mit einer PECVD-Beschichtung auf AS 4000 wurde von Exatec<sup>®</sup> entwickelt (Exatec<sup>®</sup> 500) und weiter optimiert (Exatec<sup>®</sup> 900, zu sehen in Abbildung 2.16) [58,59]. Das Lacksystem Exatec<sup>®</sup> 900 basiert auf einem acrylischen Primer zur Haftvermittlung, einem Siloxan-Hartlack mit SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln und UV-Absorber sowie einer glasartigen SiO<sub>2</sub>-PECVD-Schicht. Diese Systeme sind in der Lage, die Anforderungen bezüglich Kratzfestigkeit ( $\Delta\text{Haze} \leq 2\%$  im Taber-Abraser-Test) und Witterungsbeständigkeit (10 Jahre Florida) zu erfüllen. Da jedoch neben der Funktionalität die Wirtschaftlichkeit des Beschichtungsprozesses eine große Rolle spielt, konnte sich Exatec<sup>®</sup> bisher nicht auf dem Markt behaupten. Die Kosten für Lackbeschichtungen liegen bei 10 €/qm. Diese Kostengrenze wurde mit dem Exatec<sup>®</sup>-System nicht erreicht. Aus diesem Grund gibt es verstärkt Bemühungen ein Beschichtungssystem zu entwickeln, bei dem sowohl der UV- als auch der Kratzschutz in einem Vakuumprozess hergestellt werden, um die Kombination verschiedener kostenintensiver Beschichtungstechnologien zu vermeiden.

### 2.3.3 Vakuumgedampfte UV-Schutzschichten

Für die Herstellung von vakuumgedampften Beschichtungen ist ZnO sehr vielversprechend (siehe Abschnitt 2.3.1). Es zeigt sehr gute Absorptionseigenschaften, hohe mechanische Stabilität und lässt sich sowohl in PVD- als auch CVD-Prozessen ab-

scheiden. Nachteilig sind jedoch seine photokatalytischen Eigenschaften, eine hohe thermische Belastung bei der Materialabscheidung und die Neigung zur Rissbildung, da das Material hart und spröde ist und sich der thermische Ausdehnungskoeffizient stark von dem des Polycarbonatsubstrates unterscheidet. Die Verwendung organischer UV-Absorber in einem Vakuumbeschichtungsprozess setzt eine Überführung der UV-Absorbermoleküle in die Gasphase voraus, was durch thermisches Verdampfen möglich ist. Ein erstes Patent von 1971 beschreibt das Abscheiden organischer UV-Absorber der Benzophenone und Benzotriazole aus der Gasphase zum Schutz von Polycarbonat [60]. Dabei wird jedoch eine rein organische Schicht beschrieben, die keine hinreichende mechanische Stabilität aufweist. Um neben dem UV-Schutz auch die mechanische Stabilität zu erhalten und die UV-Schutzschicht kombinierbar mit weiteren Beschichtungen, insbesondere dem Kratzschutz, zu machen, muss der UV-Absorber in eine Matrix integriert werden. Schichtsysteme, die gekennzeichnet sind durch Abscheidung in einem PECVD-Prozess und einem durch thermisches Verdampfen organischer UV-Absorber integrierten UV-Schutz, sind in verschiedenen Patenten beschrieben. So wird zum Beispiel ein Hydroxyphenyl-s-triazin, unter anderem die Verbindung Tinuvin 1577, in eine durch PECVD hergestellte Acrylatschicht integriert [61]. Möglich ist es auch, eine  $\text{SiO}_x$ -Kratzschutzschicht aus Siloxanen (z.B. Hexamethylsiloxan HMDSO) zu generieren und als UV-Schutz Phenylsalicylate oder Zimtsäurederivate zu verwenden [62]. Die Gruppe der möglichen UV-Absorber kann noch erweitert werden um 2-Hydroxybenzophenone, Oxalanilide und bevorzugt 2-Hydroxyphenylbenzotriazole oder organische Nickelkomplexe [63]. PECVD-Prozesse sind auch bezüglich ihrer Wirtschaftlichkeit die bevorzugte Technologie zur Herstellung der glasartigen  $\text{SiO}_2$ -Hartschicht. Es können Raten von  $> 1 \mu\text{m}/\text{min}$  erreicht werden und die thermische Belastung während des Prozesses bleibt moderat. Da die Dicke der Kratzschutzschicht starken Einfluss auf die Funktionalität hat und einige  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  notwendig sind, um die Automobilnormen zu erreichen [64], sind Hochrateabscheidungen unumgänglich. Die Plasmaaktivierung kann durch Mikrowellenquellen (MW) [8, 65–67], Hohlkathodenbogenentladung (HAD) [68] oder RF-Magnetrons [69] erfolgen. Diese Plasmabeschichtungsprozesse eignen sich auch für die Abscheidung einer Gradientenschicht, wobei ein Übergang vom elastischen Polymersubstrat zur glasartigen  $\text{SiO}_2$ -Kratzschutzschicht durch den Anteil organischer Präkursorreste variiert wird [70]. Auf diese Weise wird die Diskrepanz im Ausdehnungskoeffizient von Kunststoff und Oxid ausgeglichen und damit Rissbildung bei Temperaturbelastung vermieden sowie eine gute Adhäsion der Beschichtung auf dem

Polycarbonatsubstrat erzielt. Die Eignung eines solchen Schichtsystems für die Anforderungen der Automobilhersteller wurde von T. Schmauder et al. diskutiert [8]. Die Anforderungen hinsichtlich mechanischer Beständigkeit der Beschichtung konnten erfüllt werden, der UV-Schutz war jedoch noch nicht hinreichend optimiert.

## 3. Materialien und experimentelle Methoden

*Dieses Kapitel beinhaltet eine kurze Charakterisierung der in der vorliegenden Arbeit **verwendeten Materialien**. Es handelt sich dabei um die UV-Absorber 2,2'-methylenbis[6-(benzotriazol-2-yl)-4-tert-octylphenol] (Tinuvin 360), 2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-hexyloxyphenol (Tinuvin 1577) und Methyl-2-cyano-3(4-hydroxyphenyl)acrylat (semaSORB 20163) sowie die Matrixmaterialien  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Der verwendete **PVD-Prozess** für die Herstellung organischer Einzelschichten und organisch-anorganischer Hybridschichten wird beschrieben. Weiterhin werden die für die Dissertation relevanten **experimentellen Methoden zur Schichtcharakterisierung** vorgestellt. Zur Beurteilung der UV-Beständigkeit und des UV-Schutzes der Beschichtungen erfolgte eine **künstliche Bewitterung** durch Fluoreszenzbeleuchtung.*

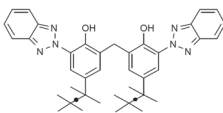
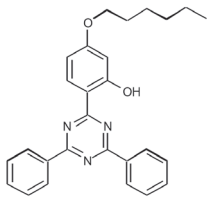
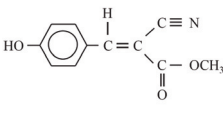
### 3.1 Materialien

#### 3.1.1 Untersuchte organische UV-Absorber

Aus der Vielzahl kommerziell erhältlicher UV-Absorber wurden drei Verbindungen mit unterschiedlicher Molekülstruktur ausgewählt, die beim UV-Schutz von Polycarbonat Anwendung finden. Es handelt sich dabei um 2,2'-methylen-bis[6-(benzotriazol-2-yl)-4-tert-octylphenol] und 2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-hexyloxyphenol der Fa. BASF sowie Methyl-2-cyano-3(4-hydroxyphenyl)acrylat der Fa. sema GmbH, womit die wichtigsten Absorberklassen HPT, BZT und CA für den UV-Schutz von Polycarbonat repräsentiert sind. Die Verbindungen sind in Tabelle 3.1 mit Name und chemischer Formel aufgelistet. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird der Einfachheit halber der Handelsname verwendet. Die UV-Absorber werden vorrangig nasschemisch prozessiert, weswegen keine Phasendiagramme und damit Informationen zum druckabhängigen Verdampfungsverhalten  $T_V(p)$  vorliegen. Es wurden deshalb UV-Absorber mit möglichst hohen Schmelztemperaturen von  $T_m \geq 150^\circ\text{C}$

gesucht, womit die Wahrscheinlichkeit für eine Schichtbildung im Hochvakuum gegeben und gleichzeitig die chemische Zersetzung durch hohe Temperaturen gering ist. Die untersuchten Materialien liegen in ihrem Ausgangszustand als gelbliche Pulver vor und werden, wie vom Lieferanten bezogen, verdampft.

**Tabelle 3.1:** Übersicht der verwendeten organischen UV-Absorber.

Handelsname	Verbindung	Summenformel	Strukturformel	Schmelztemperatur $T_m$ (°C)
Tinuvin 360	2,2'-methylenebis[6-(benzotriazol-2-yl)-4-tert-octylphenol]	$C_{41}H_{50}N_6O_2$		195
Tinuvin 1577	2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-hexyloxyphenol	$C_{27}H_{27}N_3O_2$		148
semaSORB 20163	Methyl-2-cyano-3(4-hydroxyphenyl)acrylat	$C_{11}H_9NO_3$		220

### 3.1.2 Matrixmaterialien

Zur Einbettung der UV-absorbierenden Moleküle in eine Matrix kamen die anorganischen Verbindungen Siliziumdioxid, Magnesiumfluorid und Aluminiumoxid zum Einsatz. Die Verbindungen sind Stand der Technik bei der Herstellung optischer Schichten und als Granulate mit entsprechender Qualität erhältlich. Aufgrund der benötigten hohen Temperaturen erfolgte die Verdampfung mittels eines Elektronenstrahls. Die Verdampfungstemperaturen und die Brechungsindizes der Verbindungen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Die Verbindungen  $SiO_2$  und  $MgF_2$  zeichnen sich durch einen niedrigen Brechungsindex aus und sind verbreitet als niedrigbrechende Schicht



in optischen Interferenzschichtsystemen [48]. Die Verbindungen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen eine sehr gute mechanische Beständigkeit, weswegen sie auch als Hartschichten verwendet werden [8, 38].

**Tabelle 3.2:** Übersicht der verwendeten anorganischen Verdampfungsmaterialien.

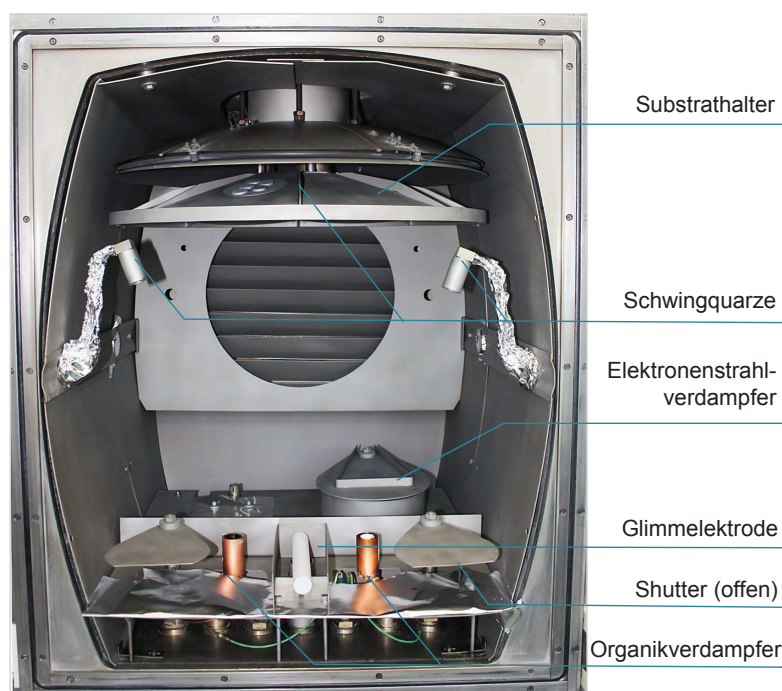
Verbindung	chemische Formel	dielektr. Konstante $\epsilon_r$ [71]	Brechungsindex $n$ im VIS [72]	Verdampfungs-temperatur $T_V$ (°C) [73]
Siliziumdioxid	$\text{SiO}_2$	3,82	1,4 - 1,5	2000 - 2200
Magnesiumfluorid	$\text{MgF}_2$	5,47	1,3 - 1,4	1100 - 1225
Aluminiumoxid	$\text{Al}_2\text{O}_3$	10,1	1,7 - 1,8	2050 - 2200

## 3.2 Probenpräparation

### 3.2.1 Vakuumbeschichtungsanlage BAK 640

Die Probenherstellung erfolgte in einer Hochvakuumanlage BAK 640 der Fa. Balzers (siehe Abbildung 3.1) durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD). Dabei wird das Material durch Erhitzen im Vakuum in die Gasphase überführt und kondensiert als dünne Schicht auf dem kalten gegenüberliegenden Substrat. Die thermische Verdampfung der anorganischen Verbindungen erfolgte aus einem Elektronenstrahlverdampfer und die der niedermolekularen organischen Verbindungen aus speziellen Organikverdampfern, die im Abschnitt 3.2.2 näher beschrieben werden. Der Startdruck in der Anlage betrug  $5 \times 10^{-4}$  Pa. Die Schichtabscheidung konnte durch das Schließen eines Shutters über der Verdampferquelle unterbrochen werden. Die Substrate waren auf einem rotierenden Substrathalter (Kalotte) platziert, um eine homogene Schichtabscheidung zu gewährleisten. Die Verdampfungsrate und die resultierende Schichtdicke wurden durch die Massebelegung auf einem Schwingquarz in situ beobachtet. Die Anlage verfügte für jeden Organikverdampfer über einen separaten Schwingquarz. Ein zentraler Schwingquarz befand sich im Mittelpunkt des Substrathalters, wo die gesamte abgeschiedene Materialmenge gemessen wurde. Eine Glimmelektrode konnte zur Anregung von Gasen verwendet werden. Die Glimmentladung wird zur chemischen Aktivierung oder Reinigung der Substratoberfläche genutzt. Die Hybridschichten, bestehend aus organischen UV-Absorbern

und einer anorganischen Matrix, wurden durch Koverdampfung hergestellt. Dabei wurde zeitgleich organisches Material aus einem Organikverdampfer und anorganisches Material aus dem Elektronenstrahlverdampfer abgeschieden. Die Organikrate wurde dabei mit 0,2 nm/s konstant gehalten und die Rate für das Matrixmaterial entsprechend der Schichtzusammensetzung zwischen 0,01 bis 1,5 nm/s variiert.



**Abb. 3.1:** Blick in die Vakuumverdampfungsanlage BAK 640 der Fa. Balzers, ausgestattet mit Organikverdampfern der Fa. CreaPhys.

### 3.2.2 Verdampfereinheit für organische Verbindungen

Für die Verdampfung niedermolekularer organischer Verbindungen sind spezielle Verdampferquellen notwendig. Die verwendete Quelle der Fa. CreaPhys (siehe Abbildung 3.2) ist ein Widerstandsverdampfer, bestehend aus einem Wolfram-Filament, in das ein Aluminiumoxid-Tiegel platziert ist [74]. Durch ein Thermoelement erfolgt die Temperaturkontrolle direkt im Verdampfungsmaterial im Tiegel, womit eine sehr präzise Temperatursteuerung und damit Ratenregelung möglich ist. Das Verdampfen organischer UV-Absorber findet bisher keine verbreitete Anwendung, daher lagen zum Verdampfungsverhalten der untersuchten organischen Verbindungen keine Informationen vor. Generell gilt für die Verdampfung von Substanzen die Herz-Knudsen-Gleichung [75]. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für den

Materialfluss, das heißt die Anzahl der verdampften Teilchen  $N_e$  pro Verdampfungsfläche  $A_F$ , folgender Zusammenhang

$$\Phi_e = \frac{dN_e}{A_F dt} = a_v \frac{(p_e - p_h)}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (3.1)$$

Die Gleichung für den Verdampfungsfluss  $\Phi_e$  (~Verdampfungsrate  $r$ ) beinhaltet einen Verdampfungskoeffizient  $a_v = 0 \dots 1$ , den Sättigungsdampfdruck  $p_e$ , den hydrostatischen Druck  $p_h$ , die Atom- oder Molekülmasse  $m$ , die Boltzmannkonstante  $k_B$  und die Temperatur  $T$ . Im Hochvakuum gilt  $p_h \ll p_e$ , womit  $p_h = 0$  für eine maximale Verdampfungsrate näherungsweise erfüllt ist.  $a_v$  ist abhängig von der Oberfläche und im Idealfall ist  $a_v = 1$ . Der Gleichgewichtsdampfdruck  $p_e$  lässt sich näherungsweise durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung [76] berechnen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H(T)}{T \cdot \Delta V}. \quad (3.2)$$

Unter der Annahme, dass  $\Delta V$  dem Gasvolumen  $V$  entspricht und für ideale Gase  $pV = RT$  gilt, ergibt sich:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \Delta H(T)}{RT^2}. \quad (3.3)$$

Für kleine Temperaturbereiche kann zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H$  vernachlässigt werden. Dies resultiert in einer exponentiellen Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur und schließlich auch der Verdampfungsrate von der Temperatur in der Form

$$p_e = p_0 \cdot e^{\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_0} \right)}. \quad (3.4)$$

In der Praxis bezeichnet die Verdampfungsrate  $r$  die pro Zeiteinheit abgeschiedene Schichtdicke. Das Diagramm in Abbildung 3.2 zeigt die exponentielle Abhängigkeit der Rate von der Temperatur, wie sie für Gleichung 3.4 hergeleitet wurde, für die Beispielsubstanz Tinuvin 1577. Der exponentielle Zusammenhang zwischen Rate und Temperatur der Verdampfungsquelle verdeutlicht die Notwendigkeit einer präzisen Temperatursteuerung.

Für die Herstellung homogener Schichten ist die räumliche Verteilung der Dampfstromdichte  $\Phi$  von Interesse. Für die verwendeten Verdampfer wird dies in [74]

beschrieben. Für den einfachen Fall einer ebenen kleinflächigen Quelle gilt das Kosinusetz, das die winkelabhängige Dampfstromdichte mit

$$\Phi(\phi) = \Phi_0 \cos \phi \quad (3.5)$$

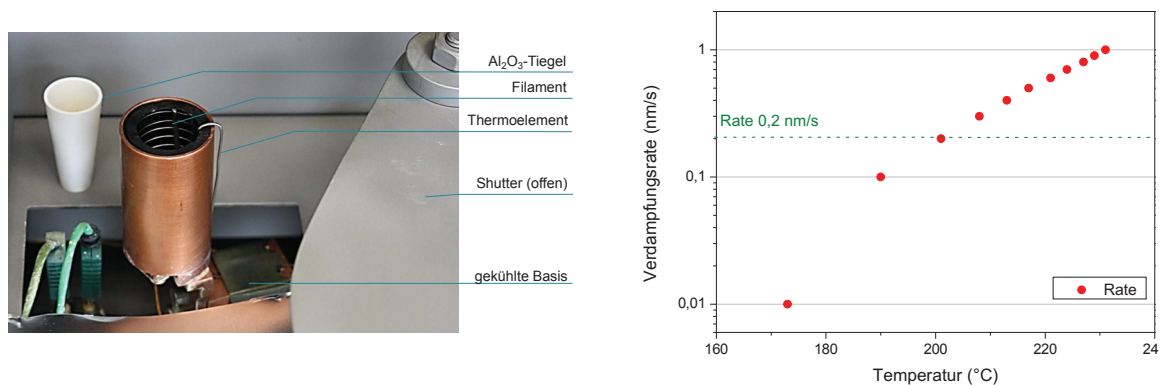
beschreibt. Dabei ist  $\Phi_0 = m/\pi$  die Dampfstromdichte senkrecht zur Verdampfer-ebene und  $m$  die zu verdampfende Masse. Die Schichtdicken- bzw. Ratenverteilung auf einem zur Quelle beliebig geneigten Substrat erhält man erst unter Berücksichtigung des Neigungswinkels  $\phi$  und des Substratabstandes  $R_S$  und erhält

$$\Phi(\phi)_{Substrat} = \frac{m}{R_S^2 \pi} \cos^4 \phi. \quad (3.6)$$

Durch die typischerweise bei Organikverdampfern verwendeten tiefen Tiegel, die einen Materialstrom im Bereich großer Winkel abschirmen, ergibt sich eine modifizierte Abstrahlcharakteristik der Quelle mit

$$\Phi(\phi) = \Phi_0 \cos^n \phi; n > 1. \quad (3.7)$$

Der Parameter  $n$  ist abhängig von der Tiegelform und für die verwendeten engen und tiefen Tiegel gilt  $n > 1$ . Dies entspricht einem stark gerichteten Materialstrom.



**Abb. 3.2:** Organikverdampfer der Fa. CreaPhys (links) und die Abhängigkeit der Verdampfungsrate von der Temperatur am Beispiel von Tinuvin 1577 (rechts).

### 3.3 Methoden der Schichtcharakterisierung

#### 3.3.1 Zusammensetzung und Morphologie der Schichten

Die Morphologie des Ausgangsmaterials und der abgeschiedenen Schichten wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) Sigma der Fa. Carl Zeiss untersucht. Das REM nutzt die Vielzahl von Wechselwirkungen und deren detektierbare Sekundärsignale, die beim Auftreffen eines Elektronenstrahls auf eine Materialoberfläche auftreten. Einen topografischen Kontrast erhält man durch Detektion der Sekundärelektronen (SE), die aus den obersten Nanometern der Probe stammen. Dazu standen ein SE-Detektor und ein InLens-Detektor zu Verfügung. Da es sich um organische und dielektrische Schichten handelte, wurden die Proben mit einer dünnen Iridiumschicht (ca. 3 nm) besputtert, um Aufladungen zu vermeiden.

Einen tieferen Einblick in die Nanostruktur der Schichten bietet die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Dazu wird eine sehr dünne Lamelle aus der Schicht präpariert, die mit Elektronen durchstrahlt wird. Die Probenpräparation erfolgte mit der Querschnittspräparation nach Barna [77,78]. Für die Präparation des verdünnten Bereiches einer organisch-anorganischen Hybridschicht wurden Argon-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und eine Flüssigstickstoffkühlung verwendet. Die verdünnte Probe wurde in einem CM20 TEM der Fa. Philips mit einer Arbeitspannung von 200 kV betrachtet. Die verwendeten Modi waren TEM-Hellfeld und hochauflösende TEM (HRTEM).

Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung wurde die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) genutzt. Die Detektoreinheit der Fa. Texas Instruments ist in das verwendete REM integriert. Bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem zu untersuchenden Material wird unter anderem charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Die Energieverteilung dieser Röntgenstrahlung zeigt diskrete Linien, die den jeweiligen Elementen zugeordnet werden können und eine Aussage über die atomare Zusammensetzung der Schichten erlauben. Die Genauigkeit dieser Methode wird mit 0,1 m% angegeben [79]. Für leichte Elemente mit Ordnungszahlen kleiner zehn, wie sie in den organischen Verbindungen vorliegen, ist die quantitative Bestimmung stark fehlerbehaftet, weswegen nur eine grobe Abschätzung der Schichtzusammensetzung erfolgen konnte. Elemente mit Ordnungszahlen kleiner vier können nicht bestimmt werden. Die Eindringtiefe des Elektro-

nenstrahls beträgt in Abhängigkeit von der Elektronenenergie  $0,2\ \mu\text{m}$  bis  $8\ \mu\text{m}$  und ist damit teilweise größer als die Schichtdicke, weswegen das Substrat mit detektiert wurde. Die Abscheidung der organisch-anorganischen Hybridschichten erfolgte deshalb auf Aluminiumsubstraten, wodurch das Substratsignal einfach korrigiert werden konnte.

Die Röntgenreflektometrie (XRR) wurde zur Bestimmung der Dichte der organisch-anorganischen Hybridschichten eingesetzt. [80, 81]. Dazu wurde das Röntgendiffraktometer D 5005 der Firma Bruker AXS verwendet. Das Gerät verfügt über eine  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlungsquelle, deren Wellenlänge  $\lambda = 0,154\ \text{nm}$  beträgt. Bei der XRR-Messung wird das Prinzip der Totalreflexion genutzt. Da für die Brechzahl eines Festkörpers im Röntgenbereich  $n < 1$  gilt, bildet Luft das optisch dichtere Medium. Die Röntgenstrahlung wird also entsprechend Gleichung 3.16 bis zum kritischen Winkel der Totalreflexion vollständig reflektiert. Wird der Intensitätsverlauf der reflektierten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel aufgenommen, so fällt die Intensität nach Überschreiten des kritischen Winkels stark ab. Anhand der Position dieser Flanke kann die Dichte des Materials errechnet werden.

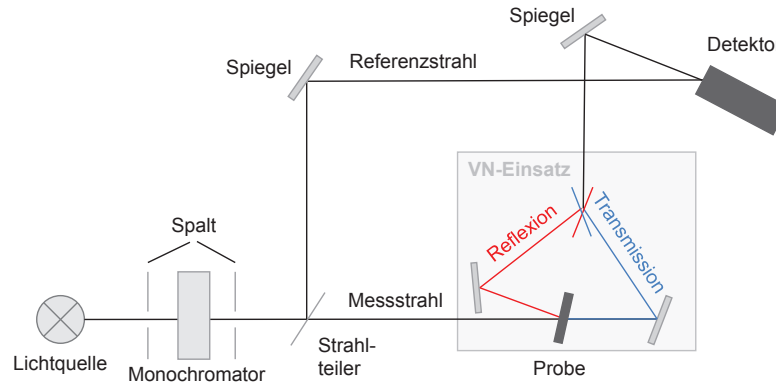
### 3.3.2 Optische Charakterisierung

#### UV-VIS-Spektralphotometrie

Die Messung der Reflexions- und Transmissionsspektren ( $R$  und  $T$ ) wurden an einem kommerziellen Spektralphotometer Lambda 900 der Fa. Perkin Elmer durchgeführt [82]. Die Verwendung eines speziellen VN-Messeinsatzes ermöglicht die Absolutmessung des Reflexions- und Transmissionsvermögens von Schichten auf ebenen, planparallelen Substraten unter nahezu senkrechtem Lichteinfall (Einfallswinkel  $6^\circ$ ) ohne eine Änderung der Probenposition. Der Aufbau eines Spektralphotometers mit VN-Einsatz ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt. Eine Deuterium- und eine Wolfram-Halogen-Lampe sowie ein hochempfindlicher Photomultiplier und ein PbS-Detektor ermöglichen Messungen im Wellenlängenbereich von  $190\ \text{nm}$  bis  $3200\ \text{nm}$ . Die spektrale Auflösung ist im UV/VIS-Bereich besser  $0,2\ \text{nm}$ . Die Messgenauigkeit bei Verwendung des VN-Einsatzes liegt bei  $0,2 - 0,5\%$  [83]. Die Messungen erfolgten an Schichten auf Quarzglas im Spektralbereich von  $200$  bis  $1000\ \text{nm}$  mit einer Auflösung von  $2\ \text{nm}$ . Anhand dieser Messungen konnten die optischen Verluste, ver-

ursacht durch Absorption  $A$  und Streuung  $S$  der Schichten, ermittelt werden. Diese berechnen sich entsprechend der Energiebilanz nach

$$A + S = 1 - R - T. \quad (3.8)$$



**Abb. 3.3:** Skizze des Spektralphotometers L900 von Perkin Elmer mit dem VN-Messeinsatz.

### Berechnung der optischen Konstanten mit dem Lorentzschen Oszillatormodell

Anhand von spektralphotometrisch gemessenen Dünnschichtspektren kann mit der Software LCalc eine Schichtcharakterisierung bezüglich der materialspezifischen linearen optischen Konstanten Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$  vorgenommen werden. Die Herleitung erfolgt sehr anschaulich durch O. Stenzel in [24]. Betrachtet man ein nichtmagnetisches, isotropes Material so kann man die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in  $z$ -Richtung in diesem Medium vereinfacht durch folgende Wellengleichung beschreiben

$$E = E_0 \exp(-i(\omega t - \frac{\sqrt{\epsilon} \omega z}{c})), \quad (3.9)$$

wobei  $E$  - elektrische Feldstärke,  $E_0$  - Amplitude der elektrischen Feldstärke,  $\omega$  - Kreisfrequenz und  $c$  - Vakuumlichtgeschwindigkeit bezeichnet. Wird  $\epsilon$  als komplexe Zahl  $\epsilon = \text{Re}(\epsilon) + i\text{Im}(\epsilon)$  angenommen, ergibt sich

$$E = E_0 \exp(-\text{Im}(\sqrt{\epsilon}) \frac{\omega z}{c}) \exp(-i(\omega t - \text{Re}(\sqrt{\epsilon}) \frac{\omega z}{c})). \quad (3.10)$$



Aus dieser Gleichung lässt sich über den Realteil der dielektrischen Funktion der Brechungsindex  $n = \text{Re}(\sqrt{\epsilon})$  ableiten, der die Phasengeschwindigkeit einer ebenen Welle im Medium bestimmt. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $k = \text{Im}(\sqrt{\epsilon})$  ist für die Dämpfung der Welle verantwortlich. Beide Größen sind frequenzabhängig, was als Dispersion bezeichnet wird. In der Spektroskopie wird vorrangig die Wellenzahl  $\nu$  anstelle der Kreisfrequenz  $\omega$  verwendet. Die Größen entsprechen einander durch  $\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda} = 2\pi c\nu$ . Die dielektrische Funktion und der komplexe Brechungsindex  $\hat{n}$  sind verbunden über

$$\sqrt{\epsilon} = \hat{n} = n(\nu) + ik(\nu). \quad (3.11)$$

Das ermöglicht die Berechnung von  $n$  und  $k$  über

$$\text{Re}(\epsilon) = n^2 - k^2 \quad (3.12)$$

$$\text{Im}(\epsilon) = 2nk. \quad (3.13)$$

Es gibt verschiedene Dispersionsmodelle um die Frequenzabhängigkeit von  $n$  und  $k$  zu beschreiben. Geeignet für dielektrische Schichten ist das Lorentzsche Oszillatormodell. Dieses beschreibt die Wechselwirkung von Strahlung mit einem Medium, in dem gebundene Ladungsträger vorliegen. Dieses Modell ermöglicht es näherungsweise die optischen Konstanten im Absorptionsbereich zu berechnen [84]. Da es nicht ausreichend ist, die dielektrische Funktion der betrachteten Schichten mit nur einem Oszillator zu modellieren, werden mehrere Oszillatoren mit der Resonanzwellenlänge  $\nu_0$  benötigt. Die dielektrische Funktion ergibt sich für ein Multiozillatormodell gemäß

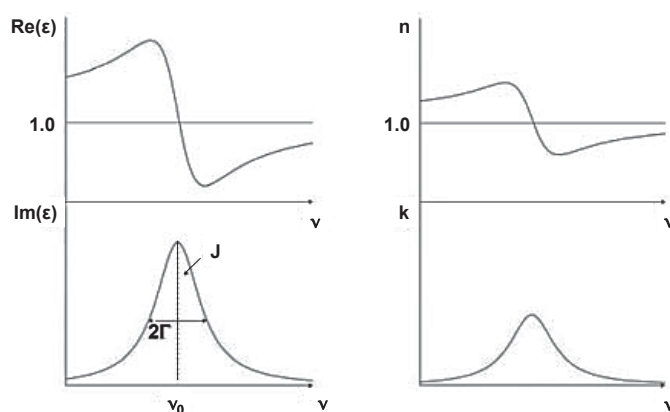
$$\epsilon(\nu) = 1 + \sum_j \frac{J_j}{\nu_{0j}^2 - \nu^2 - 2i\nu\Gamma_j} \quad (3.14)$$

mit  $J$  - Intensitätsfaktor, der näherungsweise das Integral der zur jeweiligen Resonanz gehörenden Absorptionslinie beschreibt,  $\nu_0$  - Resonanzwellenlänge und  $2\Gamma$  - homogene Linienbreite der zugehörigen lorentzförmigen Absorptionslinie. Die Gleichung 3.14 wird für das Programm LCalc in der etwas abgeänderten Form

$$\epsilon(\nu) \approx 1 + \frac{1}{\pi} \sum_j J_j \left( \frac{1}{\nu_{0j} - \nu - i\Gamma_j} + \frac{1}{\nu_{0j} + \nu + i\Gamma_j} \right) \quad (3.15)$$



verwendet [83]. Die Berechnung der optischen Konstanten aus dieser dielektrischen Funktion erfolgt über die Gleichungen 3.12 und 3.13. Abbildung 3.4 zeigt den Verlauf der dielektrischen Funktion sowie von  $n$  und  $k$  im Umfeld einer mit Gleichung 3.15 beschriebenen Absorptionsresonanz. Die zuvor gemessenen Reflexions- und Transmissionsspektren werden mit einer entsprechenden Anzahl dieser Absorptionsresonanzen angefitet und die optischen Konstanten berechnet.



**Abb. 3.4:** Prinzipieller Verlauf von Real- ( $\text{Re}(\epsilon)$ ) und Imaginärteil ( $\text{Im}(\epsilon)$ ) der dielektrischen Funktion sowie von  $n$  und  $k$  im Umfeld einer Absorptionsresonanz, aus Ref. [83].

### 3.3.3 FTIR-Spektroskopie

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) ist eine molekülspektroskopische Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse der abgeschiedenen Schichten. Der für die Analytik relevante Spektralbereich ist der mittlere Infrarotbereich (MIR) von 400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Die Energie der IR-Strahlung reicht aus, um bei Absorption eines entsprechenden Photons Rotations- oder Schwingungsniveaus von Bindungen in Molekülen anzuregen. Die Schwingungen sind charakteristisch für bestimmte Bindungen, funktionelle Gruppen oder Molekülstrukturen und können daher zur Strukturanalyse genutzt werden. Man unterscheidet symmetrische und asymmetrische Streck- oder Valenzschwingungen, die eine periodische Änderung der Bindungslänge bedeuten sowie Beugungs- oder Deformationsschwingungen in oder außerhalb der Bindungsebene, die auch als Biege- und Beugeschwingungen bzw. Kipp- und Drehschwingungen bezeichnet werden. Die intensitätsschwächeren Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen treten auf, wenn bei der Schwin-

gungsanregung Energieniveaus übersprungen werden oder sind die Folge der Anregung mehrerer Grundschrwingungen durch ein Photon. Die Schwingungsanregung ist jedoch nur IR-aktiv, wenn diese ein veränderbares oder induzierbares Dipolmoment aufweist. Für die Untersuchung dünner Schichten eignet sich die transmittive IR-Spektroskopie. Die Probe wird dabei durchstrahlt und die Intensitätsabnahme erfolgt entsprechend dem Lambert-Beerschen-Gesetz (siehe Gleichung 2.2, visualisiert in Abbildung 3.5 (a)). Als Substrate werden vorrangig Siliziumwafer verwendet, die im MIR-Bereich weitestgehend strahlungsdurchlässig sind. Die Absorptionseigenschaften von Silizium im MIR-Bereich wurden bereits intensiv untersucht [85, 86]. Die charakteristischen Absorptionsbanden befinden sich bei  $610 \text{ cm}^{-1}$  für die Si-Si Valenzschwingung und bei  $1100 \text{ cm}^{-1}$  für die durch natürliche Oxidation verursachte Si-O-Si Valenzschwingung. Diese werden bei der Auswertung durch eine Subtraktion der Substratlinie berücksichtigt. Die Methode der abgeschwächten Totalreflexion oder inneren Reflexionsspektroskopie ermöglicht die Untersuchung von Feststoffen, ohne dass die Probe durchstrahlt werden muss. Wie durch E. Gallei [87] beschrieben, beruht die Methode auf der Reflexion eines Lichtstrahls an der Grenzfläche zwischen einem optisch dichteren Medium (Reflexionselement) und einem optisch dünneren Medium (Probe). Erreicht eine elektromagnetische Welle die Grenzfläche eines Mediums mit dem Brechungsindex  $n_1$ , der größer ist als der Brechungsindex  $n_2$  der Umgebung, so wird diese totalreflektiert, wenn der Einfallswinkel  $\Theta$  den kritischen Einfallswinkel  $\Theta_c$  überschreitet (siehe Abbildung 3.5 (b)). Dieser ist definiert durch

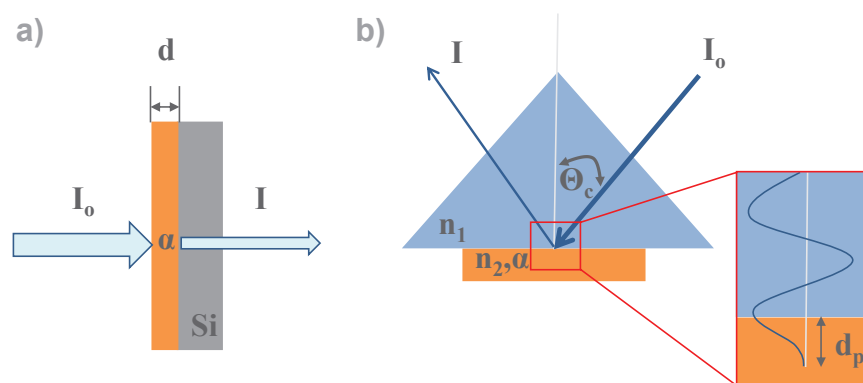
$$\sin\Theta_c = \frac{n_2}{n_1}. \quad (3.16)$$

Durch Überlagerung der ankommenden und reflektierten Strahlen werden im optisch dichteren Medium stehende Wellen ausgebildet. Die stehenden Wellen klingen im optisch dünneren Medium exponentiell ab [88]. Die Eindringtiefe  $d_p$  lässt sich wie folgt berechnen

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{(\sin^2\Theta - (\frac{n_2}{n_1})^2)}} \quad (3.17)$$

und beträgt ungefähr 1/10 der Wellenlänge des benutzten Lichtes. Bei Totalreflexion kehrt die Energie dieser abklingenden Welle vollständig ins optisch dichtere Medium zurück. Wird jedoch die abklingende Welle in der Probe durch Absorp-

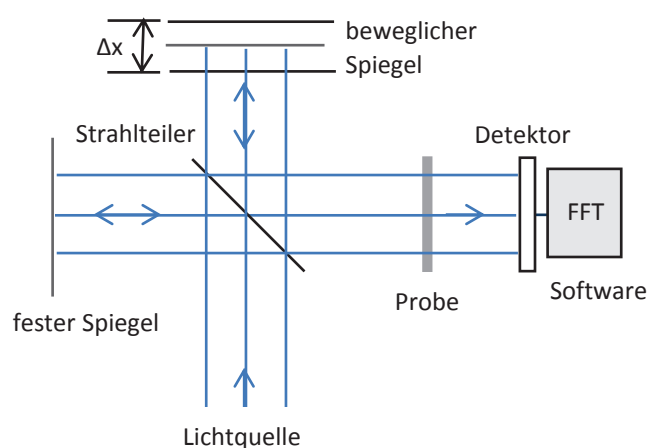
tion geschwächt, so ist die Intensität des reflektierten Strahles vermindert. Dieses Phänomen wird abgeschwächte Totalreflexion, in Englisch „attenuated total reflection“ (ATR), genannt [89]. Das resultierende Absorbanzspektrum ist bezüglich der Bandenlage gleich dem transmittiv gemessenen Spektrum der jeweiligen Substanz [90]. Vorteilhaft ist, dass bei einer Probendicke größer der verwendeten Lichtwellenlänge die Messung unabhängig von der Probendicke wird. Diese Methode wurde verwendet, um das Ausgangsmaterial und das Kondensat nach dem Beschichtungsvorgang als Pulver zu untersuchen.



**Abb. 3.5:** (a) Prinzip der transmittiven IR-Spektroskopie entsprechend dem Lambert-Beerschen-Gesetz; (b) Strahlengang bei inneren Reflexion (ATR) mit  $n_1 > n_2$  und Entstehung einer stehenden Wellen im optisch dichteren Medium ( $n_1$ ) nahe einer total reflektierenden Grenzfläche. Die Amplitude klingt im optisch dünneren Medium ( $n_2$ ) exponentiell ab, nach Ref. [87].

Die Messung der Absorbanzspektren erfolgte an einem FTIR-Spektrometer Excalibur 3100 der Fa. Varian. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Spektrometers ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Die Komponenten des IR-Spektrometers sind eine Infrarotstrahlungsquelle, ein Michelson-Interferometer, ein Messeinsatz mit Probe entsprechend der verwendeten Methode, ein DTGS-Detektor sowie entsprechende Verarbeitungssoftware zur Berechnung der Spektren. Im Michelson-Interferometer [91] wird der von der Strahlungsquelle emittierte IR-Strahl an einem Strahlteiler in einen Strahl mit fester optischer Weglänge und einen Strahl mit einer variierenden optischen Weglänge von  $\Delta x$  geteilt. Rekombinieren diese Strahlen, so wird das resultierende Interferenzmuster als Interferogramm bezeichnet. Der so generierte Strahl wechselwirkt dann mit der Probe und wird anschließend als Intensitätssignal im Detektor registriert. Durch eine schnelle Fouriertransformation (FFT) wird das

wegabhängige Signal in ein frequenzabhängiges Signal umgewandelt und ein Absorbanzspektrum ausgegeben. Für die ATR-Messungen wurde ein Golden Gate<sup>TM</sup>-ATR-Messeinsatz der Fa. Specac mit einem Typ IIa-Diamant als Reflexionselement verwendet [92]. Die Messungen erfolgten im Wellenzahlbereich 400 bis 4000 cm<sup>-1</sup> mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup>.



**Abb. 3.6:** Messprinzip eines IR-Spektrometers mit Michelson-Interferometer, nach Ref. [91].

Die Bandenzuordnung für die in der Arbeit diskutierten organischen Verbindungen erfolgt in den Tabellen A.1, A.2 und A.3. Die Bandenzuordnungen sind Annahmen, beruhend auf ähnlichen Verbindungen, oder erfolgten mit Hilfe der spektroskopischen Datensammlung [93]. Eine eindeutige Bandenzuordnung ist jedoch generell schwierig, da die Lagen der Schwingungsbanden von den Bindungsverhältnissen im Molekül beeinflusst werden und es außerdem im Bereich kleiner 1500 cm<sup>-1</sup> zu Überlagerungen von Schwingungsbanden und der Kopplung von Vibrationszuständen kommen kann.

Die Verbindung 2,2'-methylene-bis[6-(benzotriazol-2-yl)-4-tert-octylphenol] wurde mit den Absorptionsbanden von Benzo-1,2,3-triazol [94–96] und 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol [97] verglichen. Da es sich um ein sehr komplexes Molekül handelt, kommt es hier zu vermehrter Überlagerung von Schwingungsbanden. Dies betrifft vorrangig die Schwingungsbanden der aromatischen Hydroxyphenylbenzotriazol-Struktur und der alkylischen Seitengruppe.

Als Referenz für die Verbindung 2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-hexyloxyphenol wurden die Arbeiten von H. Shurvelle an 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin und 2,4,6-Tri-

cyanophenyl-1,3,5-triazin herangezogen [98,99]. Das Peaksplitting der Triazinbanden bei 1522 und 1352  $\text{cm}^{-1}$  ist vermutlich durch die substituierte Ethergruppe verursacht. Die starken Banden im Bereich 900 bis 650  $\text{cm}^{-1}$  sind charakteristisch für substituiertes Benzol.

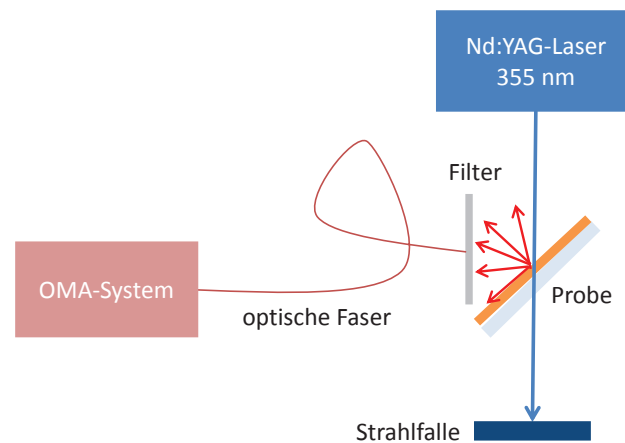
Die Bandenzuordnung für die Verbindung Methyl-2-cyano-3(4-hydroxyphenyl)acrylat wurde mit Hilfe der Referenzsubstanzen Zimtsäure (*trans*-3-Phenylacrylsäure) [100, 101], Cyanoacrylat [102] und Cyanocinnamat [103] vorgenommen.

### 3.3.4 Fluoreszenzspektroskopie

Die laserangeregte Fluoreszenzmessung (LIF-Messung) erfolgte ähnlich dem bereits beschriebenen Messaufbau in Referenz [104]. Bestrahlt wurden die organisch-anorganischen Hybridschichten auf Quarzglas mit der durch einen Nd:YAG-Lasers erzeugten Wellenlänge von 355 nm (Frequenzverdreifung) bei Raumtemperatur. Die von der Schicht emittierte Strahlung wurde nahe dem reflektierten Laserstrahl detektiert („frontface“-Anordnung). Ein optischer Multikanalanalysator (OMA) diente dabei der Detektion. Das störende gestreute Laserlicht wurde mit einem Blockfilter für 355 nm vom Detektionssystem fern gehalten. Die gemessenen Spektren der organisch-anorganischen Hybridschichten wurden über 500 Pulse akkumuliert, wobei das Aufnahmezeitfenster  $\sim 50$  ms betrug. Damit ist sowohl Fluoreszenz- als auch Phosphoreszenzstrahlung detektierbar und wird im erhaltenen Emissionsspektrum nicht explizit unterschieden. Eine Messung der rein organischen Schichten konnte nicht erfolgen, da der Energieeintrag durch die Laserstrahlung zu einer Zerstörung der Schichten führte. Eine ähnliche Schädigung konnte an den organisch-anorganischen Hybridschichten nicht beobachtet werden.

### 3.3.5 Mechanische Eigenschaften

Eine Bestimmung des Elastizitätsmoduls der organisch-anorganischen Hybridschichten und Vergleichsmaterialien erfolgte mittels Nanoindentierung. Verwendet wurde ein Härtemessgerät Fischerscope H100 der Fa. Helmut Fischer GmbH. Bei einer Härtemessung an Dünnschichten darf der Vickers-Indenter aus Diamant maximal bis zu einer zulässigen Tiefe von 20 % der Schichtdicke in die Schicht eindringen, um den Einfluss des Substrats gering zu halten. Aus dem Kraft-Wegverlauf der



**Abb. 3.7:** Skizze des Messaufbaus für die LIF-Messung, nach Referenz [104].

Spitze beim Eindringen in das Material mit den Lasten 1, 2, 5, 10, 20 und 30 mN lässt sich unter anderem der E-Modul ermitteln. Der E-Modul ist ein Mass für den Widerstand, den ein Material einer elastischen Verformung entgegen bringt.

Die mechanische Eigenspannung  $\sigma$  einer Schicht addieren sich aus den Komponenten intrinsische Spannung  $\sigma_i$ , extrinsische Spannung  $\sigma_e$  und thermische Spannung  $\sigma_{th}$  [105],

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e + \sigma_{th}. \quad (3.18)$$

Die intrinsischen Spannungen resultieren aus der beim Schichtwachstum entstehenden Mikrostruktur der Schichten, wohingegen die thermischen Spannungen eine Folge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schichtmaterial und Substrat sind. Der Einfluss von extrinsischen Spannungen ist in den meisten Fällen zu vernachlässigen. Man unterscheidet bei den Eigenspannungen von Schichten zwischen Druck- und Zugspannungen. Neigt die Schicht gegenüber dem Substrat dazu sich auszudehnen, kommt es zu einer Druckbelastung, wenn die Schicht sich jedoch zusammenzieht, wirken Zugkräfte auf das Substrat. Wird eine kritische Spannung überschritten, so kommt es zu Spannungsrissen in der Schicht bis hin zur Delamination [106]. Die Messung der Schichtspannung erfolgte mit dem Spannungsmessgerät FLX-2320 der Fa. KLA-Tencor. Hierbei wird die Deformation eines Siliziumwafers, verursacht durch die Eigenspannung der aufgedampften Schicht, gemessen. Dabei wird der Wafer vor und nach der Beschichtung optisch mit einem Laser abgetastet und anhand der entstandenen Substratkrümmung eine mittlere

Schichtspannung  $\sigma$  ermittelt. Zugrunde liegt hier die Stoney-Gleichung [107]

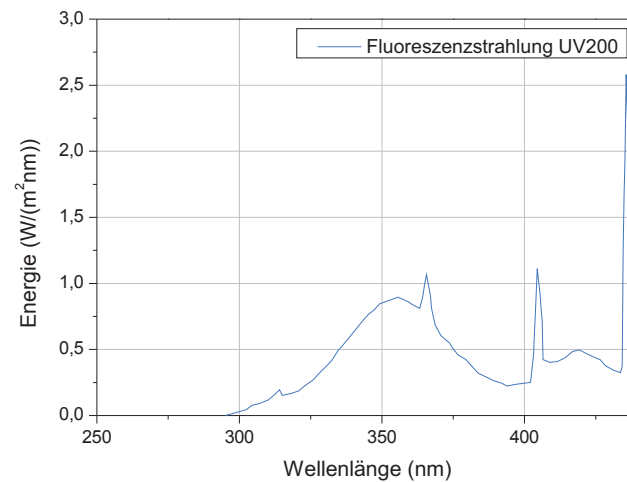
$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \frac{h^2}{6d} \left[ \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right]. \quad (3.19)$$

Dabei beschreibt  $\frac{E}{1-\nu}$  das biaxiale Elastizitätsmodul des Substrats,  $h$  die Substratdicke,  $d$  die Schichtdicke,  $R_1$  den mittleren Radius des unbeschichteten Substrates und  $R_2$  den mittleren Deformationsradius des Substrates nach der Beschichtung. Dabei werden Druckspannungen mit einem negativen und Zugspannungen mit einem positiven Vorzeichen versehen. In einer Fehlerabschätzung für diese Methode wurde ein Gesamtfehler von kleiner 10% ermittelt [108].

### 3.4 UV-Bewitterung, Klimatest und Haftungsuntersuchung

Die UV-absorbierenden organisch-anorganischen Hybridschichten wurden UV-Bestrahlungsversuchen unterzogen. Untersucht wurde dabei die Photostabilität der UV-Absorber in der Schicht und die UV-Schutzwirkung der Beschichtung auf Polycarbonat. Die künstliche Bewitterung wurde in einem Prüfschrank UV 200 der Fa. Weiss Umwelttechnik GmbH durchgeführt. Die UV-Strahlung wird von verschiedenen Fluoreszenzlampen in einer Anordnung entsprechend der DIN EN ISO 4892-3 emittiert. Die spektrale Verteilung der Strahlungsintensität im Bereich 250 bis 440 nm wird in Abbildung 3.8 gezeigt.

Da Außenbewitterung simuliert wurde, ist der Spektralbereich zum tiefen UV begrenzt. Solare Strahlung mit Wellenlängen kleiner 290 nm wird in der Atmosphäre absorbiert (siehe Abb. 2.4) und spielt keine Rolle bei der natürlichen Photodegradation von PC. Die Versuche wurden bei einem moderaten Klima von 23°C und 50% relativer Luftfeuchte durchgeführt, um Schichtdelamination durch Klimabelastung zu vermeiden. Zur Charakterisierung der Schichteigenschaften nach UV-Bestrahlung lagen sowohl organisch-anorganische Hybridschichten auf Quarzsubstraten als auch auf Si-Wafern vor. Die UV-Schutzwirkung für die PC/Schicht-Grenzfläche wurde an Testscheiben des Polycarbonattyps Makrolon AG 2677 der Fa. Bayer Material Science gezeigt. Als Prüfungskriterium wurde das Haftversagen der Beschichtung nach einem Tapetest am Gitterschnitt entsprechend der DIN EN ISO 2409 herangezogen. Dazu wurde Klebeband vom Typ Tesa 04129 verwendet. Die Bestrahlungszyklen betrugen 120 h mit anschließendem Tapetest. Als Voraussetzung für die



**Abb. 3.8:** Spektrale Intensitätsverteilung der Fluoreszenzbeleuchtung im Bewitterungsschrank UV 200 der Fa. Weiss Umwelttechnik.

Bestrahlungsversuche wurden die Beschichtungen einem Kochtest nach ISO 9211-4 unterzogen. Dazu wurden die beschichteten PC-Proben fünf Zyklen für 2 min in kochendem Wasser gelagert und anschließend in Wasser bei Raumtemperatur abgekühlt. Die Haftung wurde mittels Tapetest am Gitterschnitt bewertet. Es wurden maximal Schichtdefekte entsprechend Gitterschnittkennwert (GKW) 2 toleriert (zur Einstufung der Gitterschnittkennwerte siehe Abbildung B.1).

Der Prüfschrank UV 200 ist außerdem geeignet, um an den Hybridschichten verschiedenen Klimabelastungsversuche durchzuführen. Der Prüfschrank verfügt dazu über einen Temperaturbereich von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $+180^{\circ}\text{C}$  und einen Feuchtebereich von 10 bis 98% relativer Feuchte.



## 4. Vakuumgedampfte Einzelschichten

### UV-absorbierender organischer Moleküle

*Dieses Kapitel fasst die wichtigsten Ergebnisse für die in dieser Arbeit untersuchten vakuumgedampften UV-Absorberschichten zusammen. Anhand von FTIR-Messungen wird die **Stabilität der Verbindungen im Verdampfungsprozess** untersucht. Die organischen Schichten neigen zur Kristallisation, die im Abschnitt **Schichtmorphologie** diskutiert wird. Die **optische Charakterisierung** beinhaltet die Messung der Absorptionsspektren und die Berechnung der optischen Konstanten.*

#### 4.1 Stabilität der organischen Moleküle im Verdampfungsprozess

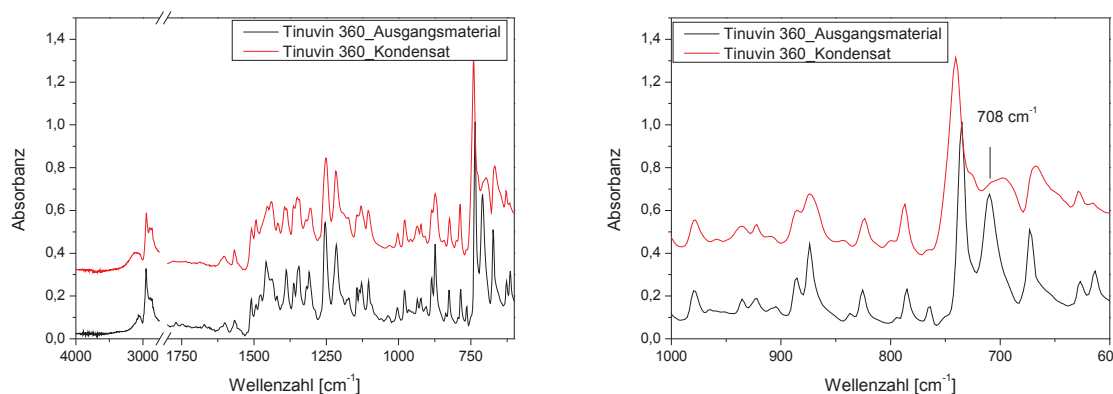
Die organischen UV-Absorber Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und semaSORB 20163 wurden unter Hochvakuum in die Gasphase überführt und kondensierten als dünne Schichten auf dem Substrat. Die spezifischen Beschichtungseigenschaften wie Verdampfungstemperatur, Aggregatzustandsänderung und Schichteigenschaften sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Während die Verbindungen Tinuvin 1577 und Tinuvin 360 im Tiegel zuvor einschmelzen, sublimiert semaSORB 20163 im Hochvakuum.

Das Ausgangsmaterial und die kondensierten Schichten wurden mit ATR-FTIR-Spektroskopie auf Änderungen der Molekülstruktur untersucht. Es galt zu überprüfen, ob die Moleküle während des Verdampfungsprozesses chemisch modifiziert werden oder degradieren. Eine Bandenzuordnung für die Ausgangsmaterialien Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und semaSORB 20163 erfolgte anhand von Referenzsubstanzen in den Tabellen A.1, A.2 und A.3. Das Hydroxyphenylbenzotriazol Tinuvin 360 besteht aus zwei 2-(Hydroxyphenyl)benzotriazol-Einheiten, die über eine Alkylgruppe mit-

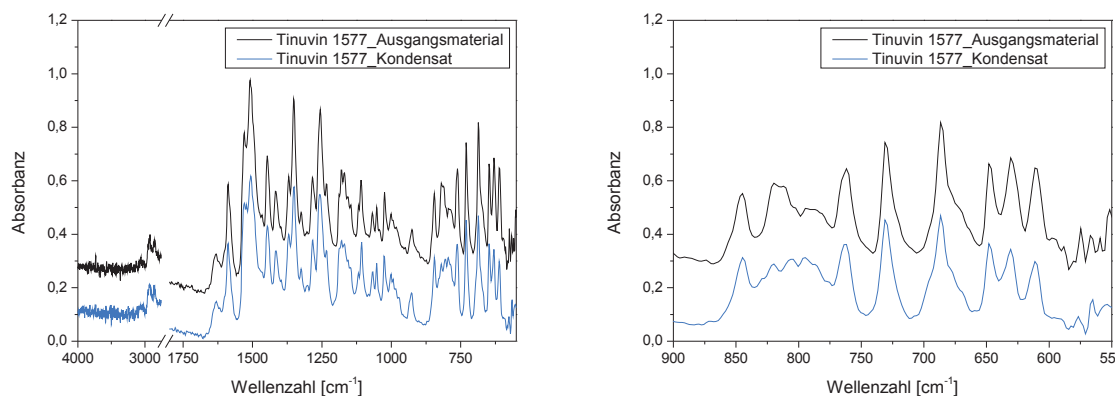
**Tabelle 4.1:** Beschichtungseigenschaften der untersuchten organischen Verbindungen.

Verbindung	Verdampfungstemperatur $T_V(^{\circ}\text{C})$ für $r=0,2 \text{ nm/s}$	Aggregatzustandsänderung	Schichteigenschaft
Tinuvin 360	238	verdampfen	transparent
Tinuvin 1577	202	verdampfen	kristallin
semaSORB 20163	180	sublimieren	kristallin

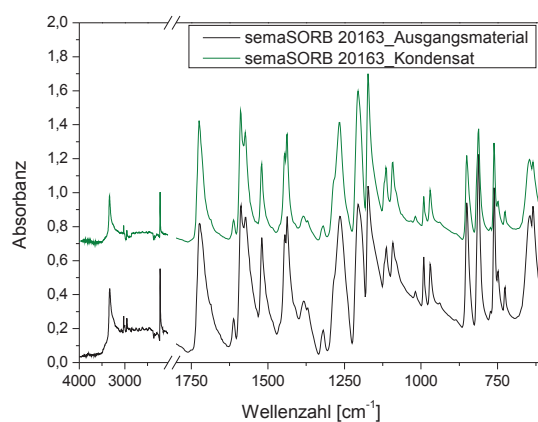
einander verbunden sind. In der Bandenzuordnung in Tabelle A.2 wurde die Bande bei  $708 \text{ cm}^{-1}$  einer C-H-Bindung zugeordnet, die im Bereich  $900$  bis  $600 \text{ cm}^{-1}$  charakteristisch für die Substituenten am Benzolring ist. Im ATR-Spektrum des Kondensats in Abbildung 4.1 ist im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial eine Abnahme dieser Bande zu beobachten. Dies könnte bedeuten, dass das Molekül in zwei 2-(Hydroxyphenyl)benzotriazol-Moleküle zerfallen ist. Die gemessenen IR-Spektren für Tinuvin 1577 sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Bandenzuordnung für das Triazin-Molekül erfolgte in Tabelle A.1. Die Banden stimmen im Wesentlichen für Ausgangsmaterial und Kondensat überein. Die für den Triazinring charakteristischen Vibrationsbanden bei  $1522$ ,  $1367$ ,  $841$  und  $644 \text{ cm}^{-1}$  sowie für den Benzolring bei  $1568$ ,  $1415$  und  $683 \text{ cm}^{-1}$  können vor und nach dem Verdampfen beobachtet werden. Abweichungen gibt es im Bereich von  $850$  bis  $775 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Änderungen werden Abspaltungen am Alkoxyrest zugeordnet. Es wird jedoch nicht davon ausgegangen, dass der Sauerstoff abgespalten wird, sondern nur der alkyliche Teil. Die Abweichungen zwischen den Spektren für Tinuvin 1577 und Tinuvin 360 betreffen Schwingungsbanden, die Substituenten zuzuordnen sind. Das für den Energieumwandlungsmechanismus von absorbierter UV-Strahlung notwendige  $\pi$ -System ist jedoch vorhanden und der Energieumwandlungsmechanismus ESIPT ist nicht beeinträchtigt. Die Vibrationsschwingungen der Hydroxylgruppe, die essentiell für den ESIPT sind, liegt bei etwa  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Für beide Tinuvin-Verbindungen ist eine Bande bei  $3060 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die sowohl im Ausgangsmaterial als auch im Kondensat auftritt. Nicht beeinflusst durch den Verdampfungsprozess ist die Cyanoacrylatverbindung. Hier ist die Übereinstimmung der ATR-IR-Banden in Abbildung 4.3 sehr gut.



**Abb. 4.1:** ATR-Spektren des Ausgangsmaterials und des Kondensats von Tinuvin 360 (links) und der vergrößerte Ausschnitt für den Wellenzahlbereich 1000-600 cm<sup>-1</sup> (rechts).



**Abb. 4.2:** ATR-Spektren des Ausgangsmaterials und des Kondensats von Tinuvin 1577 (links) und der vergrößerte Ausschnitt für den Wellenzahlbereich 1000-600 cm<sup>-1</sup> (rechts).



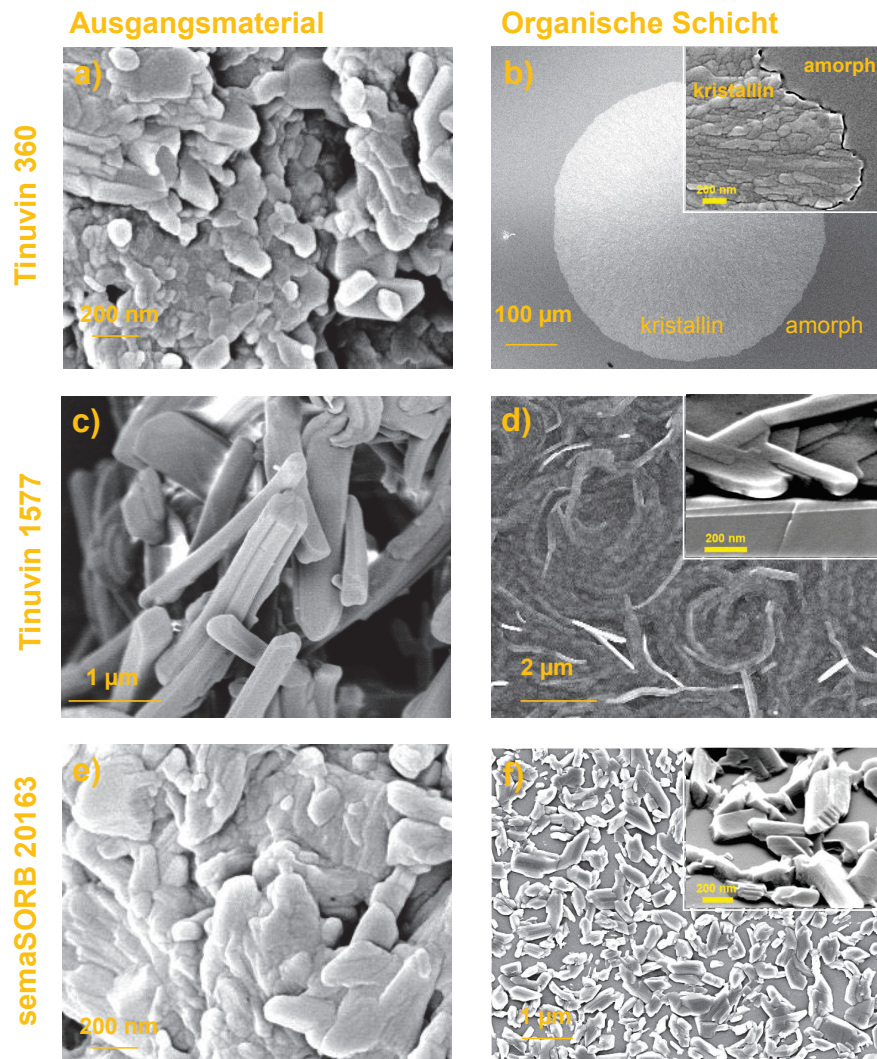
**Abb. 4.3:** ATR-Spektren des Ausgangsmaterials und des Kondensats von semaSORB 20163.

## 4.2 Schichtmorphologie

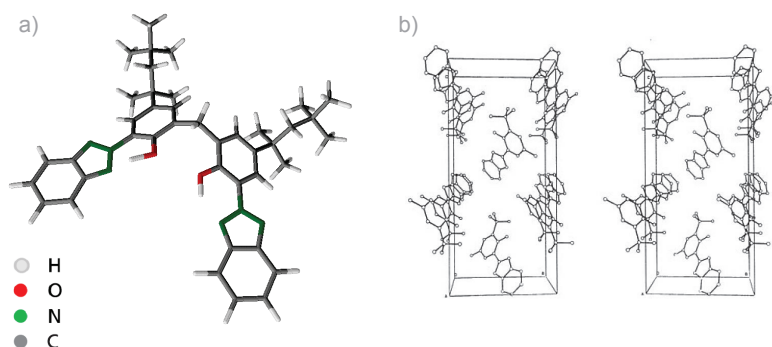
Informationen über die Morphologie von Ausgangsmaterial und kondensierter Schicht geben die in Abbildung 4.4 gezeigten REM-Aufnahmen. Von den drei untersuchten Materialien ließ sich die BZT-Verbindung Tinuvin 360 als amorphe Schicht abscheiden. Diese Schichten sind nicht langzeitstabil, sondern zeigen nach Lagerung von einigen Wochen, ausgehend von Schichtdefekten, kristalline Bereiche (Abb. 4.4 (b)). Im Vergleich der kristallisierten Schicht mit dem pulverförmigen Ausgangsmaterial (Abb. 4.4 (a)) liegen ähnliche schuppenförmige Kristallformen vor. Die Kristallstruktur der 2-(Hydroxyphenyl)benzotriazole wird in [97, 109, 110] diskutiert. Ein räumlicher Eindruck des Moleküls wird in Abbildung 4.5 (a) gegeben. Durch die planare Molekülstruktur ist eine kristalline Anordnung, wie in Abbildung 4.5 (b) am Beispiel 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol gezeigt, wahrscheinlich. Die Moleküle zeigen dabei eine regelmäßige Anordnung ohne eine favorisierte Richtung.

Die HPT-Verbindung Tinuvin 1577 konnte nur als teiltransparente Schicht abgeschieden werden. Das Material bildet stabförmige Partikel (Abb. 4.4 (d)), die bis zu einigen  $\mu\text{m}$  groß werden und bereits im Ausgangsmaterial zu finden sind (Abb. 4.4 (c)). Auch hier begünstigt das planare Molekül (Abb. 4.6 (a)) eine kristalline Anordnung, wie es für die Verbindung 2,4-Diphenyl-6-(2'-hydroxy-4'-methoxyphenyl)-1,3,5-triazine in Abbildung 4.6 (b) gezeigt ist [111]. Die Moleküle bilden Paare, die sich im monoklinischen Kristall entlang der *b*-Achsen anordnen.

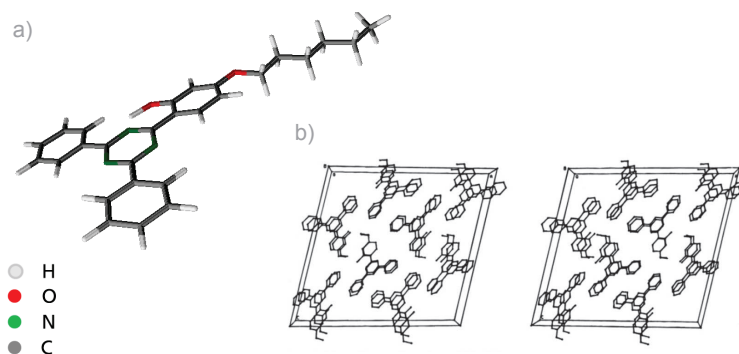
Die CA-Verbindung semaSORB 20163 bildet keine homogen geschlossene Schicht (Abb. 4.4 (f)), sondern schuppenartige Partikel, die zu starken Streuverlusten führen. Für die ähnliche Verbindung  $\alpha$ -*trans*-Zimtsäure wurde eine kristalline Anordnung, wie in Abbildung 4.7 (b) für die [001]-Achse gezeigt, nachgewiesen [112]. Ähnlich wird dies für das in Abbildung 4.7 (a) gezeigte Molekül angenommen. Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie bei der  $\alpha$ -*trans*-Zimtsäure zwischen der Hydroxylgruppe und dem Sauerstoff der Carboxylgruppe auftreten, sind bei semaSORB 20163 zwischen der Hydroxylgruppe und dem Stickstoff der Nitrilgruppe zu vermuten und begünstigen eine Nahordnung zwischen den Molekülen.



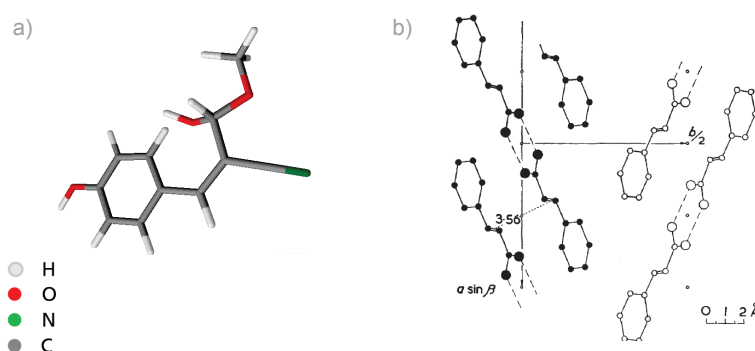
**Abb. 4.4:** REM-Aufnahmen des Ausgangsmaterials und der entsprechenden kondensierten organischen Schicht auf Si von Tinuvin 360 (a,b), Tinuvin 1577 (c,d) und semaSORB 20163 (e,f).



**Abb. 4.5:** (a) Modell für die Molekülstruktur von Tinuvin 360 (2,2'-methylene-bis[6-(benzotriazol-2-yl)-4-tert-octylphenol]) und die (b) stereoskopische Ansicht der Kristallpackung für 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, aus Ref. [110]. °



**Abb. 4.6:** (a) Modell für die Molekülstruktur von Tinuvin 1577 (2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-hexyloxyphenol) und die (b) stereoskopische Ansicht der Kristallpackung für 2,4-Diphenyl-6-(2'-hydroxy-4'-methoxyphenyl)-1,3,5-triazine, aus Ref. [111].



**Abb. 4.7:** (a) Modell für die Molekülstruktur von semasORB 20163 (Methyl-2-cyano-3(4-hydroxyphenyl)acrylate) und die (b) stereoskopische Ansicht der Kristallpackung für  $\alpha$ -*trans*-Zimtsäure, aus Ref. [112].

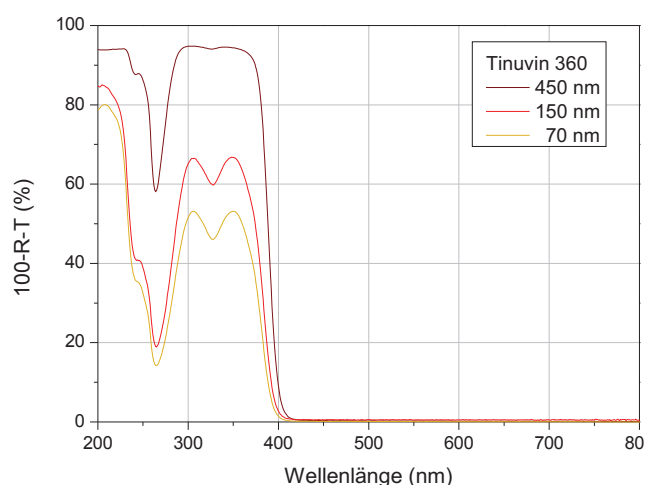
O  
N  
C



## 4.3 Optische Eigenschaften

### 4.3.1 Absorptionsspektren

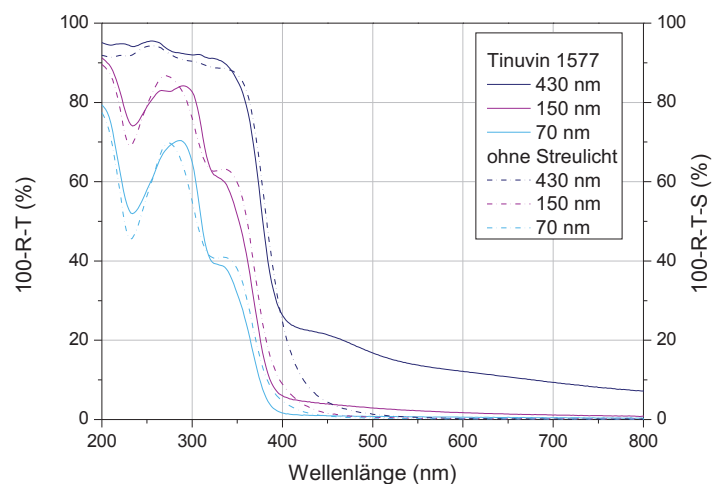
Die Absorptionseigenschaften von vakuumgedampften Tinuvin 360-Einzelschichten sind in Abbildung 4.8 gezeigt. Die Lage der Absorptionsmaxima entspricht der Absorptionscharakteristik der gleichen Verbindung in Lösung. Auch das Absorptionsspektrum der Einzelschichten von Tinuvin 1577 (Abbildung 4.9) ist vergleichbar mit dem Spektrum der Verbindungen in Lösung. Die Lösungsspektren von Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und weiteren UV-Absorbern sind in Abbildung 2.13 gezeigt. Bei der Verbindung Uvinul 3030 handelt es sich, wie bei semaSORB 20163 (Abbildung 4.10), um ein Cyanoacrylat mit ähnlichem Absorptionsspektrum.



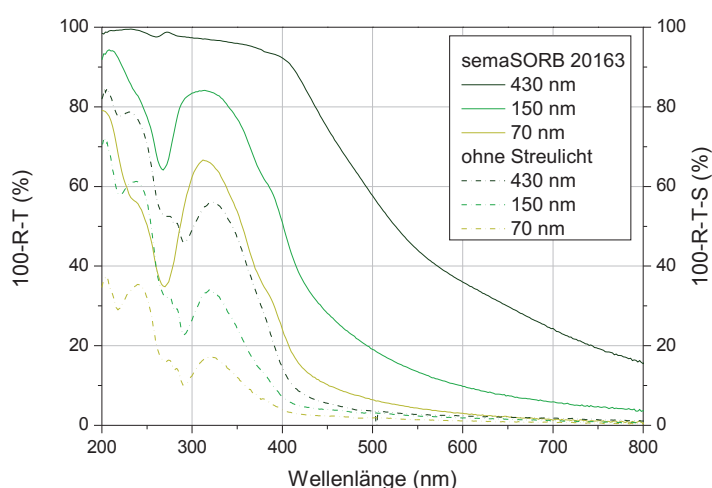
**Abb. 4.8:** Optische Verluste der Tinuvin 360-Einzelschichten mit Schichtdicken von 70 nm, 150 nm, 450 nm auf Quarzglas.

Eine Gegenüberstellung der Absorptionsmaxima der vakuumgedampften Einzelschichten und der Verbindung in Lösung erfolgt für Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und semaSORB 20163 in Tabelle 4.2. Für die protischen Verbindungen sind die langwelligen Absorptionsbanden bei 350 nm für Tinuvin 360 und 340 nm für Tinuvin 1577 entscheidend. Diese Absorptionsbanden werden einem intramolekularen Charge-Transfer ( $\pi\pi^*$ -CT) des planaren Moleküls mit intakter IMHB zugeschrieben [110,111].

Die vakuumgedampften Schichten von Tinuvin 1577 und semaSORB 20163 zeigen jedoch neben den erwarteten Absorptionsmaxima mit abnehmender Wellenlänge



**Abb. 4.9:** Optische Verluste der Tinuvin 1577-Einzelschichten mit Schichtdicken von 70 nm, 150 nm, 430 nm auf Quarzglas (—) und mit geringer SiO<sub>2</sub>-Zugabe zur Unterdrückung von Streulicht (---).



**Abb. 4.10:** Optische Verluste der semaSORB 20163-Einzelschichten mit Schichtdicken von 70 nm, 150 nm, 430 nm auf Quarzglas (—) und unter Berücksichtigung von Streulicht (---).

zunehmende Verluste. Tinuvin 1577 kann nicht als vollständig transparente Einzelschicht abgeschieden werden (Abbildung 4.9, —). Bereits direkt nach der Beschichtung zeigt sich eine leichte durch Partikel verursachte Trübung, die auch durch Variation der Abscheidungsrate nicht vermieden werden kann. Die Partikelbildung ist in Abschnitt 4.2 diskutiert und verantwortlich für die zusätzlich zur Absorpti-



**Tabelle 4.2:** Vergleich der Absorptionsmaxima vakuumgedampfter UV-Absorberschichten und der UV-Absorber in Lösung.

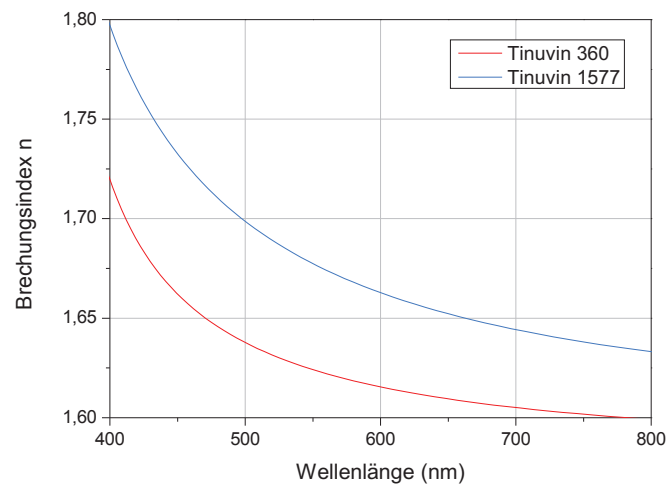
	<b>Einzelschicht</b>	<b>in Lösung</b>
Tinuvin 360 (Lösung in Chloroform [113])		
$\lambda_{max1}$	308 nm	308 nm
$\lambda_{max2}$	350 nm	349 nm
Tinuvin 1577 (Lösung in Chloroform [114])		
$\lambda_{max1}$	275 nm	274 nm
$\lambda_{max2}$	340 nm	341 nm
semaSORB 20163 (Lösung in Ethanol [115])		
$\lambda_{max1}$	240 nm	245 nm
$\lambda_{max2}$	345 nm	350 nm

on auftretenden Streuverluste. Die Streuung ist dabei proportional zu  $\frac{1}{\lambda^4}$ , was die Zunahme der Verluste mit abnehmender Wellenlänge erklärt [116]. Die Herstellung partikelarmer Schichten erfolgte durch Zugabe geringer Mengen  $\text{SiO}_2$ , wodurch die regelmäßige Anordnung der Moleküle in kristallinen Strukturen kurzzeitig unterbunden wurde (Abbildung 4.9,  $-\cdot-$ ). Auch diese Schichten sind nicht langzeitstabil und trüben bei Lagerung ein. Die Beschichtungen mit semaSORB 20163 erscheinen aufgrund der starken Streuung weißlich trüb (Abbildung 4.10,  $-$ ). Je dicker die Schichten sind, desto geringer ist die Transmission und eine optische Charakterisierung ist nur unter Vorbehalt durchführbar. Hier führte die Zugabe geringer Mengen  $\text{SiO}_2$  nicht zur ausreichenden Unterdrückung der Kristallisation, weswegen zusätzlich Streulichtmessungen durchgeführt wurden (Abbildung 4.10,  $-\cdot-$ ). Die ermittelten optischen Konstanten sind im folgenden Abschnitt 4.3.2 zusammengefasst.

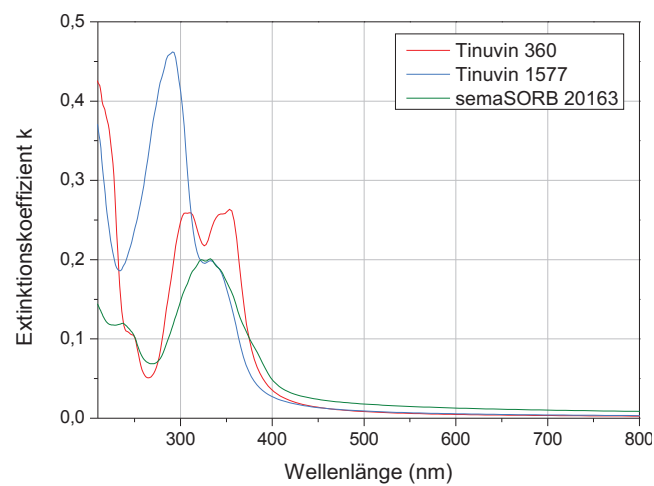
### 4.3.2 Optische Konstanten

Die Berechnung der optischen Konstanten  $n$  und  $k$  erfolgte mit der Software LCalc. In Abbildung 4.11 sind die Verläufe der Brechungsindizes im sichtbaren Spektralbereich von 400 bis 800 nm für Tinuvin 360 und Tinuvin 1577 gezeigt. Da semaSORB 20163 keine homogene Schicht bildet, wird von der Darstellung des Brechzahlverlaufes für eine Einzelschicht dieser Verbindung abgesehen. Die Extinktionskoeffizienten der UV-Absorber sind für den Wellenlängenbereich 200 bis 800 nm in Ab-

bildung 4.12 gezeigt. Die Extinktionskoeffizienten der Materialien sind unabhängig von der Schichtdicke, was einen direkten Vergleich der UV-Absorber bezüglich der Effektivität zulässt.



**Abb. 4.11:** Vergleich der Brechungsindizes  $n$  thermisch gedampfter Einzelschichten Tinuvin 360 und Tinuvin 1577.



**Abb. 4.12:** Vergleich der Extinktionskoeffizienten  $k$  thermisch gedampfter Einzelschichten Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und semaSORB 20163.

## 5. Vakuumgedampfte UV-absorbierende organisch-anorganische Hybridschichten

*Dieses Kapitel setzt sich mit den Eigenschaften der organisch-anorganischen Hybridschichten auseinander. Die Voraussetzung für die Diskussion dieser Schichten ist die Kenntnis der **Schichtzusammensetzung** und der **Schichtmorphologie**. Es wird anschließend der **Einfluss von Matrixmaterial und Absorberkonzentration auf das Absorptionsverhalten** betrachtet. Zum Verständnis der beobachteten Bandenverschiebungen von Absorptionsmaxima trägt eine **Betrachtung des SiO<sub>2</sub>-Netzwerkes mit integrierter Organik** bei. Daraus abgeleitet wird ein **Modell zur SiO<sub>2</sub>-Organik-Wechselwirkung**. Es galt in diesem Zusammenhang zu überprüfen, ob der **Energieumwandlungsmechanismus** der organischen UV-Absorber intakt ist.*

### 5.1 Zusammensetzung und Morphologie der Hybridschichten

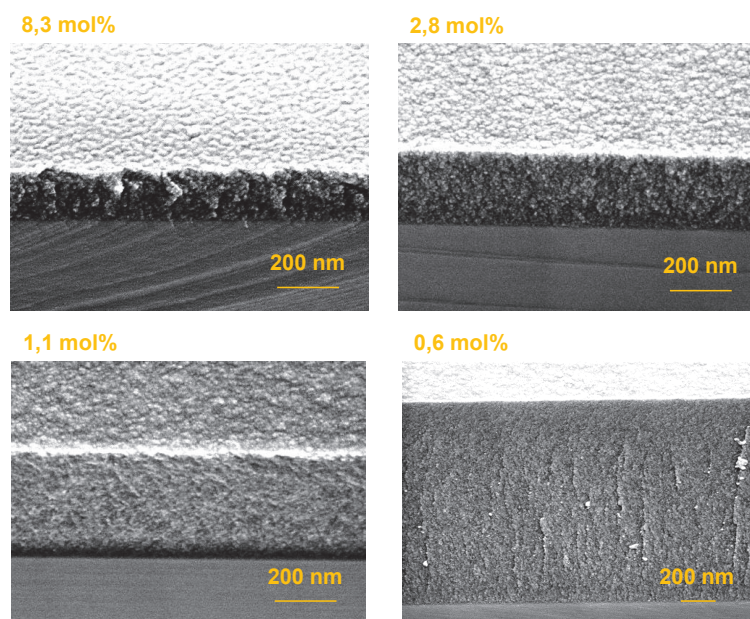
Die Schichtzusammensetzungen von Hybridschichten der drei UV-Absorber mit SiO<sub>2</sub> wurde mit einer EDX-Messung bestimmt. Die Ergebnisse der EDX-Analyse sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Anhand der atomaren Schichtzusammensetzung wurde die Anzahl von Organikmolekülen und SiO<sub>2</sub>-Tetraedern abgeschätzt, was der Stoffmenge  $n_S$  entspricht. Mit dieser Abschätzung konnte der Organikanteil als Verhältnis von Organikmolekülen zu SiO<sub>2</sub>-Tetraedern angegeben werden. Das Verhältnis von Kohlenstoff und Stickstoff, entsprechend der Summenformeln der organischen Moleküle, ist bei der EDX-Messung für die verschiedenen Mischungsverhältnisse nicht konstant. Eine mögliche Ursache ist der hohe Energieeintrag durch den Elektronenstrahl während der EDX-Messung. Dies kann über die Integrationszeit der Messungen zu Schädigungen und chemischer Modifikation der Schicht im Messfleck führen. Der überschüssige Sauerstoff wurde Wassermolekülen und Hydroxylspezies im SiO<sub>2</sub>-

Netzwerk zugeordnet, die zum Teil aus dem Restgas beim Beschichtungsprozess stammen oder mehrheitlich in die Schicht diffundieren, sobald diese der Atmosphäre ausgesetzt ist. Der Wasseranteil wurde bei der Berechnung des molaren Organikanteils der Schichten nicht berücksichtigt.

**Tabelle 5.1:** Atomare und molekulare Schichtzusammensetzung der Hybridschichten, ermittelt aus einer EDX-Elementanalyse.

Rate- verhältnis Org:SiO <sub>2</sub>	C (at%)	N (at%)	O (at%)	Si (at%)	SiO <sub>2</sub> (mol)	Organik (mol)	OH (mol)	Organik- anteil (mol%)
Tinuvin 360 - C <sub>41</sub> H <sub>50</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>								
1:0	81,4	10,3	8,3	-	-	2	4	100
4:1	44,1	5,7	38,1	12,1	12	1	12	8,3
2:3	24,5	3,6	53,5	18,5	36	1	32	2,8
1:4	12,9	1,5	63,2	22,5	88	1	76	1,1
1:6	7,8	0,8	67,8	23,5	160	1	127	0,6
Tinuvin 1577 - C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>								
1:0	82,5	7,9	9,6	-	-	2,5	4	100
4:1	49,7	5,4	34,9	10,0	10	2	10	20
2:3	25,8	3,0	53,6	17,6	18	1	15	5,6
1:4	14,4	1,6	62,6	21,5	42	1	38	2,4
1:6	10,2	1,0	65,9	22,8	69	1	57	1,4
semaSORB 20163 - C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>								
1:0	76,0	5,2	18,8	-	-	5	4	100
4:1	40,4	3,7	44,0	11,6	12	3	11	25
2:3	19,9	1,9	59,1	19,2	19	2	15	10,5
1:4	10,3	0,8	66,2	22,7	23	1	17	4,3
1:6	7,6	0,6	68,5	23,4	46	1	40	2,2
SiO <sub>2</sub>								
0:1	-	-	73,7	26,3	26	-	21	0

Die Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 zeigen REM-Aufnahmen von Bruchkanten der Tinuvin 360-, Tinuvin 1577- und semaSORB 20163-Hybridschichten mit verschiedenem Organikanteil auf Siliziumwafern. Zu sehen sind homogene Schichten, die als „feste Lösung“ der Organikmoleküle in der  $\text{SiO}_2$ -Matrix betrachtet werden können. Die Schichten weisen mit abnehmendem Organikanteil eine dichtere Struktur und weniger Poren auf.

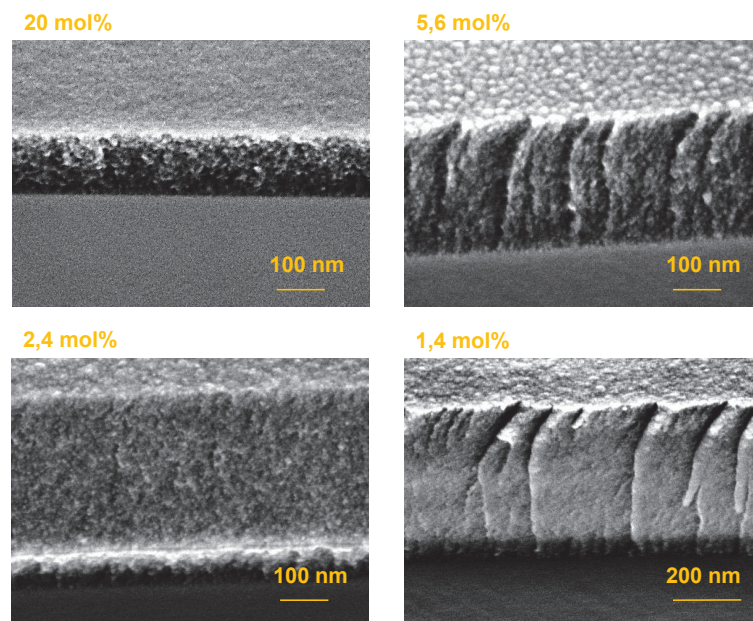


**Abb. 5.1:** REM-Aufnahmen der Bruchkanten von Tinuvin 360- $\text{SiO}_2$ -Hybridschichten auf Silizium mit Organikanteilen von 8,3 mol%, 2,8 mol%, 1,1 mol% und 0,6 mol%.

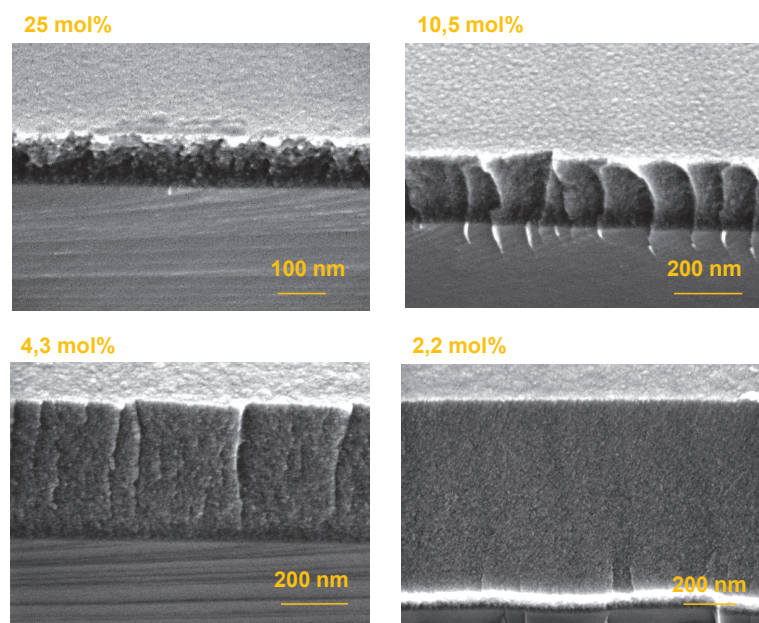
Ergänzend zu den REM-Aufnahmen der Bruchkante wurde an einer Tinuvin 1577- $\text{SiO}_2$ -Hybridschicht mit 2,4 mol% Organikanteil eine TEM-Analyse durchgeführt. In Abbildung 5.4 ist die hochaufgelöste Nanostruktur der Hybridschicht zu sehen. Die organisch-anorganische Hybridschicht weist keine Separation von Organik und  $\text{SiO}_2$  auf und bildet eine amorphe Schicht. Im Vergleich dazu sieht man die kristalline Struktur des Siliziumwafers, der als Substrat diente (Abb. 5.4 (rechts)). Anhand der TEM-Aufnahmen kann eine Agglomeratbildung der Organik in der Schicht weitestgehend ausgeschlossen werden.

Bei großen Organikanteilen kommt in Tinuvin 1577- und semaSORB 20163- $\text{SiO}_2$ -Hybridschichten zur Partikelbildung. Beispiele für diese einige  $\mu\text{m}$  großen Partikel sind in den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.5 gezeigt. Eine partielle Separation und die Bildung von organischen Mikrokristalliten in der anorganischen Matrix wurde

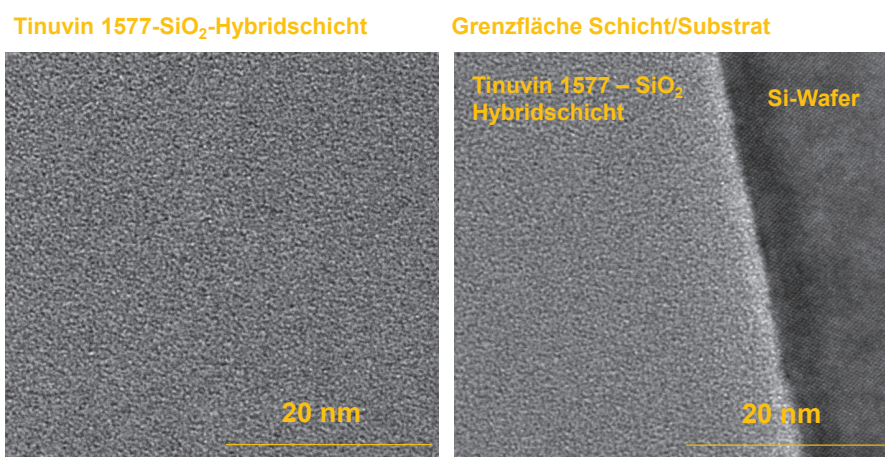




**Abb. 5.2:** REM-Aufnahmen der Bruchkanten von Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten auf Silizium mit Organikanteilen von 20 mol%, 5,6 mol%, 2,4 mol% und 1,4 mol%.

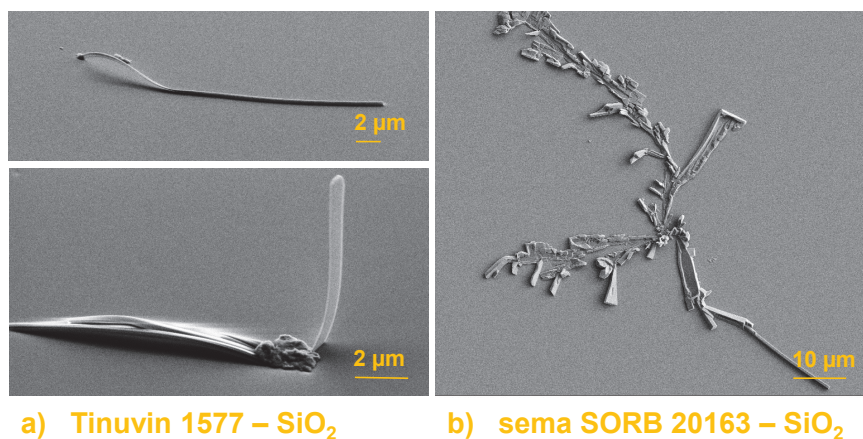


**Abb. 5.3:** REM-Aufnahmen der Bruchkanten von semaSORB 20163-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten auf Silizium mit Organikanteilen von 25 mol%, 10,5 mol%, 4,3 mol% und 2,2 mol%.



**Abb. 5.4:** TEM-Aufnahmen einer Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Hybridschicht (2,4 mol% Organikanteil). Nanostruktur in der Hybridschicht (links) und an der Grenzfläche Schicht/Substrat (rechts)

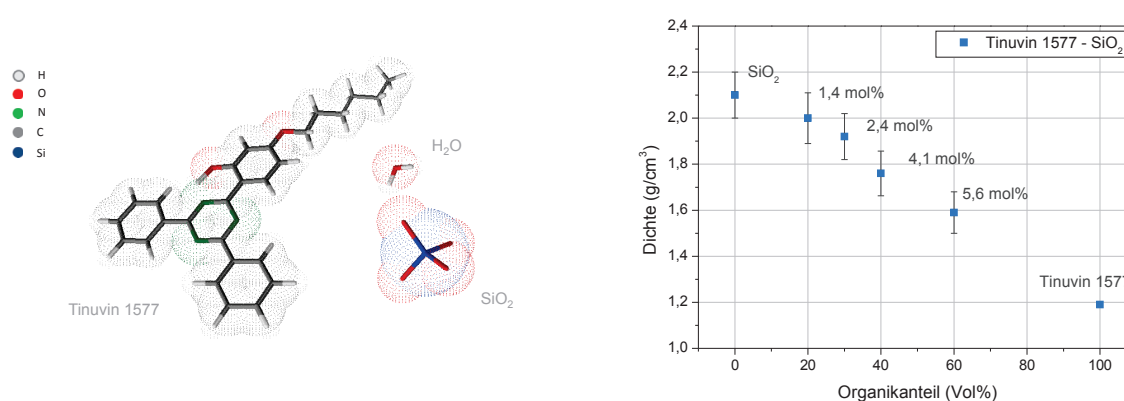
auch bei anderen vakuumgedampften Hybridschichten beobachtet [117]. Die Mikrokristallite besitzen ähnliche Formen wie zuvor bei den in Abschnitt 4.2 gezeigten Einzelschichten. Die Partikel in den Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Mischungen zeigen nadelartige Strukturen, während die Partikel der semaSORB 20163-Mischung aus kleinen Schuppen bestehen. Mit Organikanteilen von kleiner 5 mol% treten jedoch kaum noch Partikel auf.



**Abb. 5.5:** REM-Aufnahmen von Organikpartikeln in einer (a) Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Hybridschicht (20 mol% Organik) und einer (b) semaSORB 20163-SiO<sub>2</sub>-Hybridschicht (25 mol% Organik).

Die in den REM-Aufnahmen sichtbaren Unterschiede in der Schichtstruktur korrelieren mit den durch XRR-Messungen ermittelten Dichtewerten für Hybridschicht-

ten. Die Dichten für verschiedene Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten sind in Abbildung 5.6 (rechts) über den Organikanteil in Volumenprozent aufgetragen. Mit zunehmendem Organikanteil wird das SiO<sub>2</sub>-Netzwerk aufgeweitet, was zu einer Abnahme der Dichte führt. Der Übergang zwischen der Dichte einer SiO<sub>2</sub>-Einzelschicht und einer reinen Tinuvin 1577-Schicht erfolgt dabei kontinuierlich. Einen Eindruck über die Größenverhältnisse von Organikmolekül zu SiO<sub>2</sub>-Tetraeder und Wassermolekül vermittelt Abbildung 5.6 (links). Trotz eines relativ geringeren Mol-Anteils von Organik zu SiO<sub>2</sub> nehmen die UV-Absorbermoleküle ein wesentlich größeres Volumen ein, weswegen sich die Darstellung der Dichte in Abhängigkeit von der Organikmenge in Volumenprozent als günstiger erweist.



**Abb. 5.6:** Räumliche Darstellung eines Organikmoleküls Tinuvin 1577 im Vergleich mit einem SiO<sub>2</sub>-Tetraeder und einem Wassermolekül H<sub>2</sub>O (links) und Abhängigkeit der Dichte der Hybridschicht vom Volumenanteil Organik am Beispiel von Tinuvin 1577 - SiO<sub>2</sub> (rechts).

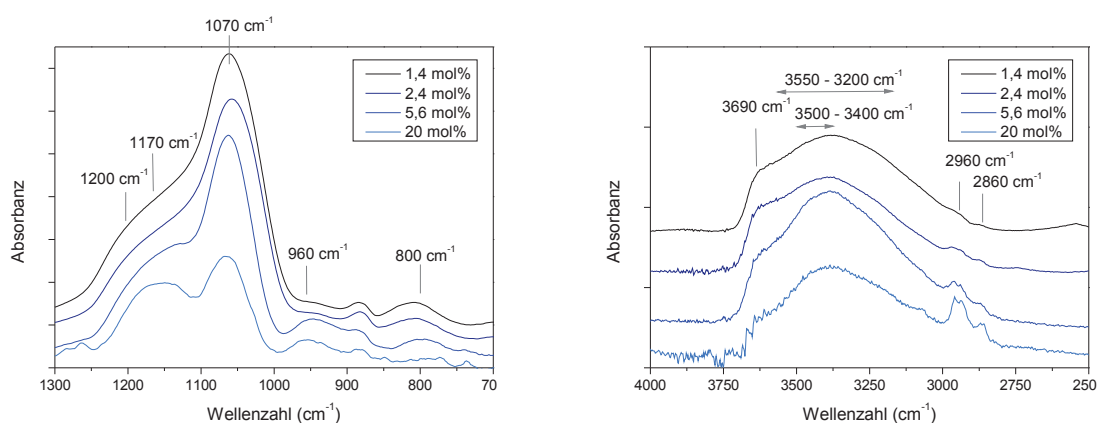
## 5.2 IR-Spektroskopische Strukturuntersuchungen an Organik-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten

Die FTIR-Spektroskopie ist eine sehr hilfreiche Analysemethode, um Rückschlüsse auf die Struktur von organisch-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Netzwerken zu ziehen. Verbreitet ist diese Charakterisierung besonders bei Sol-Gel-Beschichtungen, um den Übergang vom Gel zum vernetzten SiO<sub>2</sub>-Film zu verfolgen. Einen Überblick über die Zusammenhänge zwischen den IR-Spektren und der Mikrostruktur, die sich sehr gut mit den beobachteten IR-Spektren der vakuumgedampften organisch-anorganischen Hy-



bridschichten decken, liefert P. Innocenzi [118].  $\text{SiO}_2$  besitzt drei charakteristische Schwingungsmoden für die Si-O-Si-Bindungen, den transversal-optischen  $\text{TO}_1$ -Mode bei  $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ , den transversal-optischen  $\text{TO}_2$ -Mode bei  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  und den transversal-optischen  $\text{TO}_3$ -Mode bei  $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$  mit einer ausgeprägten Schulter an der hochfrequenten Seite des Peaks. Der IR-Peak bei  $1070 \text{ cm}^{-1}$  ist das deutlichste Merkmal der siliziumdioxid-basierten Hybridschichten und in Abbildung 5.7 (links) für eine Tinuvin 1577- $\text{SiO}_3$ -Mischungsreihe gezeigt. Diese Schwingungsbande resultiert aus der asymmetrischen Streckerschwingung des Sauerstoffatoms in der Si-O-Si-Bindung und ist bei allen Mischungen unabhängig vom  $\text{SiO}_2$ -Anteil deutlich zu erkennen. Die Schulter wird hauptsächlich durch im Siliziumdioxid auftretende longitudinal-optische-transversal-optische Splittingmoden (LO-TO) verursacht [119–121]. Besonderes Interesse bei der Strukturanalyse gilt dabei den LO-TO-Splittingmoden der  $\text{TO}_3$ -Vibration und dem  $\text{TO}_4$ -LO $_4$ -Mode. Betrachtet man die IR-Spektren der organisch-anorganischen Hybridschichten für die verschiedenen Mischungsverhältnisse so ist eine deutliche Zunahme der Schulter mit erhöhtem Organikanteil zu beobachten. Im Bereich der Schulter überlagern sich außerdem Schwingungsbanden der Organik mit den Schwingungsbanden des  $\text{SiO}_2$ . Der LO-Mode wird durch Streuung der IR-Strahlung in den Poren des lockeren  $\text{SiO}_2$ -Netzwerkes aktiviert [122], womit die Intensität des LO $_3$ -TO $_3$ -Mode im Wellenzahlbereich 1250 bis  $1070 \text{ cm}^{-1}$  mit zunehmender Porosität der Schicht steigt [123, 124]. Der LO $_4$ -TO $_4$ -Mode verursacht eine Erhöhung des Bandes bei  $1200 \text{ cm}^{-1}$  [125]. Er geht zurück auf eine abnehmende Ordnung im  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk und kann als Zunahme der Bindungslänge interpretiert werden [126]. Wird davon ausgegangen, dass die in die  $\text{SiO}_2$ -Matrix integrierten organischen Moleküle die Nahordnung der Matrix lokal stören und das Netzwerk aufweiten, lassen sich die Änderungen der IR-Spektren in Abhängigkeit der Organikkonzentration erklären. Die Absorptionsbande bei  $960\text{--}940 \text{ cm}^{-1}$  kann Silanolen zugeordnet werden und ist ebenfalls abhängig vom Organikanteil in der Schicht [127]. Sie tritt umso stärker auf, je mehr Organik in der Schicht enthalten ist und entsteht durch Sättigung von freien Si-Bindungen mit Hydroxylgruppen.

Neben den Si-O-Si-Schwingungen sind die Schwingungen der OH-Gruppen im Spektralbereich  $4000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$  sehr aussagekräftig für die Strukturanalyse. Dieser Bereich ist in der Abbildung 5.7 (rechts) gezeigt und die diskutierten Schwingungsbanden werden außerdem in Tabelle 5.2 aufgeführt. Es kann anhand der OH-



**Abb. 5.7:** IR-Absorbanzspektren für den Wellenzahlbereich 1300 - 700  $\text{cm}^{-1}$  (links) und 4000 - 2500  $\text{cm}^{-1}$  (rechts) von Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten mit variiertem Organikanteil. Für eine Vergleichbarkeit der IR-Spektren wurden die Spektren bezüglich der Schichtdicke normiert.

Schwingungsbanden unterschieden werden, ob die Hydroxylgruppen chemisch, also als Wasser oder Silanole, oder physikalisch über Wasserstoffbrücken gebunden sind [128–131]. H-verbrückte OH-Gruppen liefern ein breites Absorptionsband von 3550 bis 3200  $\text{cm}^{-1}$ , das durch molekular adsorbiertes Wasser mit einem intensiven Absorptionsband zwischen 3500 bis 3400  $\text{cm}^{-1}$  überlagert wird. Der scharfe Absorptionsspeak von freien Silanolgruppen (Si-OH) bei 3750  $\text{cm}^{-1}$  konnte in den Spektren der Hybridschichten nicht gefunden werden. Allerdings war das Absorptionsband bei 3690  $\text{cm}^{-1}$  für wasserstoffgebundene Silanole in den Hybridschichten mit hohem SiO<sub>2</sub>-Anteil deutlich sichtbar. Je höher also der Organikanteil in den Hybridschichten ist, desto fragmentarischer ist das SiO<sub>2</sub>-Netzwerk und freie Si-Bindungen werden mit Hydroxylgruppen gesättigt. Zudem kann Wasser in die gering verdichtete Struktur eindringen und mit dem SiO<sub>2</sub> und Organikverbindung wechselwirken. Daher sind die Banden von molekular adsorbiertem Wasser im Vergleich zur Silanolbande bei 3690  $\text{cm}^{-1}$  für die Hybridschichten mit hohem Organikanteil auch deutlich ausgeprägter. Eine Vielzahl der Hydroxylspezies und deren Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindungen konnte in den IR-Spektren der organisch-modifizierten SiO<sub>2</sub>-Schichten detektiert werden. Die für den UV-Absorber Tinuvin 1577 relevante IMHB mit einer Schwingung der OH-Gruppe bei 3060  $\text{cm}^{-1}$  [34] und deren Wechselwirkung konnte jedoch in der breiten Schwingungsbanden der verschiedenen Hydroxylspezies nicht mehr explizit zugeordnet werden.

**Tabelle 5.2:** Übersicht der IR-Schwingungsbanden im organisch modifizierten SiO<sub>2</sub>-Netzwerk.

Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Bandenzuordnung	Referenz
800	transversal-optischer TO <sub>2</sub> -Mode der Si-O-Si-Bindung	[118]
940	H-verbrücktes O <sub>3</sub> SiOH	[131]
960	O <sub>3</sub> SiOH	[131]
1070	transversal-optischer TO <sub>3</sub> -Mode der Si-O-Si-Bindung	[118]
1250 - 1070	LO-TO-Splittingmoden der TO <sub>3</sub> -Vibration	[118, 126]
1200	LO <sub>4</sub> -TO <sub>4</sub> -Splittingmoden	[118, 126]
2960-2860	C-H Streckschwingungen der Organik	[124, 128]
3060	O-H Streckschwingungen der Organik	[34]
3550-3200	OH - Streckschwingungen von H-verbrückten Hydroxylspezies	[128]
3500 - 3400	molekular adsorbiertes H <sub>2</sub> O	[128, 130]
3540	OH-Streckschwingung der Si-OH-Gruppe (schwach H-verbrückt)	[128]
3690	OH-Streckschwingung der Si-OH-Gruppe (schwach H-verbrückt)	[131]

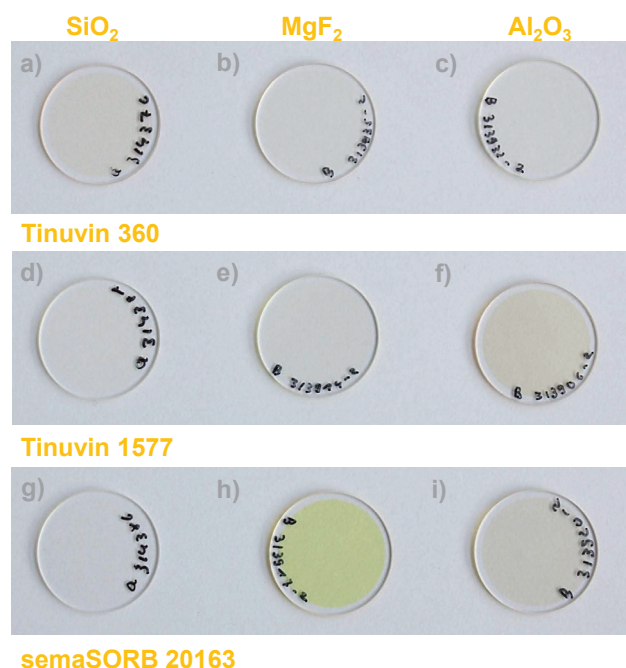
## 5.3 Optische Eigenschaften der Hybridschichten

Für die Untersuchung der Abhängigkeiten des Absorptionsverhaltens vom Matrixmaterial und vom Organikanteil wurden Mischungsreihen hergestellt, die eine einheitliche absolute Organikmenge enthalten, die einer Schichtdicke von 100 nm entspricht. Die Schichten unterscheiden sich also aufgrund der variierenden Matrixmaterialien und -konzentration bezüglich der Schichtdicke, können aber hinsichtlich ihres Absorptionsverhaltens direkt verglichen werden. Eine Normierung der Absorptionsspektren auf die Organikmenge ist damit nicht notwendig.

### 5.3.1 Einfluss des Matrixmaterials auf das Absorptionsverhalten

Bei der Herstellung verschiedener organisch-anorganischer Hybridschichten sind in Abhängigkeit von den verwendeten Organika und dem Matrixmaterial unterschiedliche Färbungen der Schichten zu beobachten. Wie sich die Änderungen der Absorptionsbanden visuell äußern, ist in Abbildung 5.8 zu sehen. Die Materialmischungen mit Tinuvin 360 neigen zu einer rötlichen Färbung (Abb. 5.8 (a), (b)) genau wie die Mischungen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Matrixmaterial (Abb. 5.8 (c), (f), (i)). Die Tinuvin 1577-Mischungen mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgF}_2$  zeigen eine Gelbfärbung (Abb. 5.8 (d), (e)), die aufgrund der relativ geringen Schichtdicke nur schwach zu erkennen ist, mit zunehmender Schichtdicke jedoch deutlich sichtbar wird. Die Probe mit semaSORB 20163 und  $\text{SiO}_2$  erscheint nahezu transparent (Abb. 5.8 (g)), während die Mischung mit  $\text{MgF}_2$  die deutlichste Gelbfärbung aufweist (Abb. 5.8 (h)).

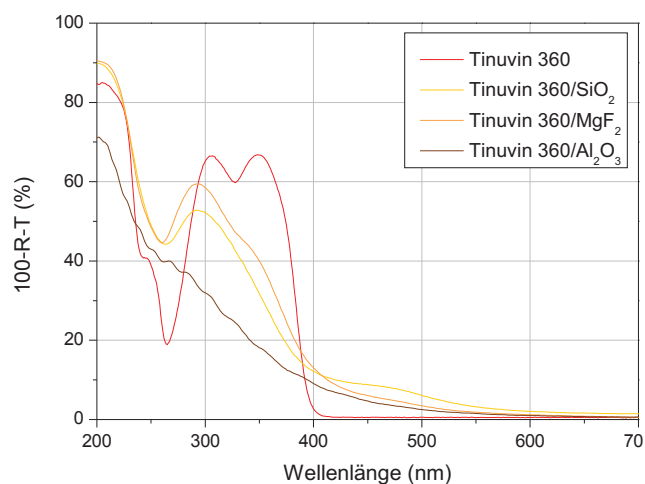
In den Abbildungen 5.9, 5.10 und 5.11 sind die Absorptionsspektren für die organischen Verbindungen Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und semaSORB 20163 in den Matrixmaterialien  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die mit einem Rateverhältnis Organik zu Matrix von 1:6 abgeschieden wurden, zu sehen. Zusätzlich wird als Referenz das Absorptionsspektrum einer reinen Organikschicht gezeigt. Die Änderung der Absorptionsmaxima der Mischschichten gegenüber den Maxima der organischen Einzelschichten wird zusätzlich in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Dabei wurden die Absorptionsspektren durch Gauß-Kurven angefitet. Die  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte entsprechen den Maxima der Gauß-Funktionen. Bei Betrachtung der Spektren der Mischschichten sind gegenüber den Spektren der reinen UV-Absorberschichten zwei Arten von Änderungen auffällig: Eine Verbreiterung der Absorptionskanten, so genanntes „Tai-



**Abb. 5.8:** Visueller Farbeindruck der Hybridschichten mit den UV-Absorbern Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und semaSORB 20163 in den Matrixmaterialen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Quarzglas, die absolute Organikmenge in den Schichten entspricht einer Schichtdicke von 100 nm in einem Rateverhältnis Organik:Matrix von 1:6.

ling“, und die Verschiebung von Absorptionsbanden in Abhängigkeit vom verwendeten UV-Absorbertyp und vom Matrixmaterial.

Die Hybridschichten mit Tinuvin 360 in  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgF}_2$  zeigen im Vergleich zur Einzelschicht des UV-Absorbers deutliche Bandenverschiebungen. Die Absorptionsbande bei 251 nm ist bei den Materialmischungen nicht mehr zu erkennen. Die Banden bei 308 nm und 350 nm zeigen eine kurzwellige Verschiebung und eine Intensitätsabnahme, außerdem entsteht eine neue Bande bei  $\sim 470$  nm. Diese zusätzliche, breit auslaufende Bande im sichtbaren Spektralbereich verursacht den rötlichen Farbeindruck der Schichten. Die Absorptionsspektren von Tinuvin 1577 in  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgF}_2$  sind bis auf eine geringe Bandenverschiebung weitestgehend stabil. Das ausgeprägte Tailing ist für die leichte Gelbfärbung der Schichten verantwortlich. Die Materialmischung von semaSORB 20163 mit  $\text{SiO}_2$  zeigt eine zusätzliche Absorptionsbande bei 281 nm gegenüber der reinen Organikschicht, aber nur ein geringes Tailing. Das Absorptionsspektrum mit  $\text{MgF}_2$  als Matrixmaterial weist eine deutliche langwellige Verschiebung des Maximums von 338 nm auf. Dieses Absorptionsmaxi-

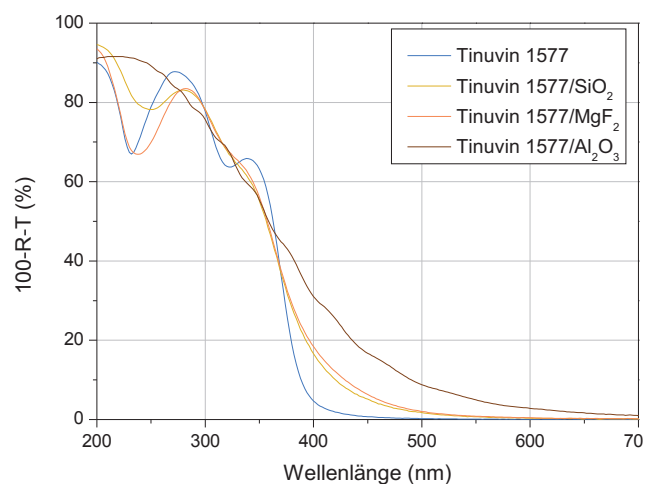


**Abb. 5.9:** Vergleich der Absorptionsspektren von Tinuvin 360 in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie reinem Tinuvin 360 auf Quarzglas mit konstanter Organikmenge.

**Tabelle 5.3:** Abhängigkeit der Absorptionsmaxima organischer UV-Absorber vom Matrixmaterial.

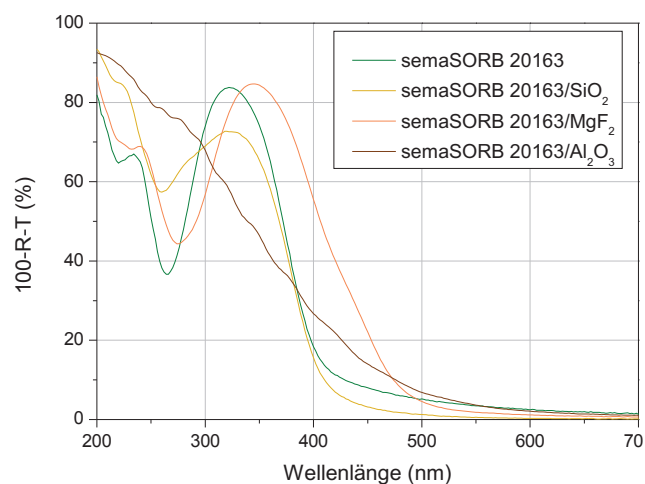
Matrix	ohne	SiO <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tinuvin 360				
$\lambda_{max1}$	251 nm			nicht erkennbar
$\lambda_{max2}$	305 nm	292 nm	294 nm	
$\lambda_{max3}$	350 nm	328 nm	343 nm	
$\lambda_{max4}$		469 nm	478 nm	
Tinuvin 1577				
$\lambda_{max1}$	275 nm	285 nm	281 nm	nicht erkennbar
$\lambda_{max2}$	352 nm	344 nm	343 nm	
semaSORB 20163				
$\lambda_{max1}$	240 nm	231 nm	243 nm	nicht erkennbar
$\lambda_{max2}$		281 nm		
$\lambda_{max3}$	326 nm	338 nm	343 nm	
$\lambda_{max4}$			424 nm	

ma lässt sich durch zwei Peaks bei 343 nm und 424 nm anfiten. Für alle Hybrid-schichten mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Matrixmaterial ist eine Aufhebung der charakteristischen Bandenstruktur zu beobachten. Es sind keine Maxima mehr auflösbar.



**Abb. 5.10:** Vergleich der Absorptionsspektren von Tinuvin 1577 in SiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie reinem Tinuvin 1577 auf Quarzglas mit konstanter Organikmenge.

Die beschriebenen Änderungen der Absorptionseigenschaften können durch verschiedene Effekte verursacht werden. In Frage kommen solvatochromatische Effekte, sterische Effekte, Aggregatbildung und chemische Reaktionen. Unter solvatochromatischen Effekten werden die zwischen organischen Molekülen und Lösungsmitteln vorhandenen nicht-spezifischen und spezifischen Wechselwirkungen, die Einfluss auf das Absorptionsverhalten der Moleküle haben, zusammengefasst [26]. Bei den nicht-spezifischen Wechselwirkungen mit aprotischen Lösungsmitteln handelt es sich um Coulomb-, Dipol-, Induktions- und Dispersionskräfte, die umso stärker sind, je polarer das Lösungsmittel ist. Spezifische Wechselwirkungen sind Wasserstoffbrückenbindungen oder Donator-Akzeptor-Komplexe. Um die Polarität von Lösungsmitteln zu beurteilen, können die makroskopischen Größen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , Dipolmoment  $\mu$  und Brechzahl  $n$  verwendet werden. Für die in der Arbeit verwendeten Matrixmaterialien sind  $\epsilon$  und  $n$  in Tabelle 3.2 vermerkt. Folglich nimmt die Polarität von SiO<sub>2</sub> über MgF<sub>2</sub> zum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hin zu. Besser berücksichtigt werden die spezifischen und nicht-spezifischen Wechselwirkungen jedoch durch Lösungsmittelparameter wie den  $E_T$ -Wert, der von C. Reichardt eingeführt wurde [132–135]. Dieser Parameter nutzt die lösungsmittelabhängige Verschiebung der Absorptionsbanden von Farbmolekülen und berücksichtigt auf diese Weise die molekular-mikroskopischen Wechselwirkungen. Definiert ist der  $E_T$ -Wert durch die molare Übergangsenergie eines Farbstoffes (z.B. Pyridinium-N-



**Abb. 5.11:** Vergleich der Absorptionsspektren von semaSORB 20163 in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie reinem semaSORB 20163 auf Quarzglas mit konstanter Organikmenge.

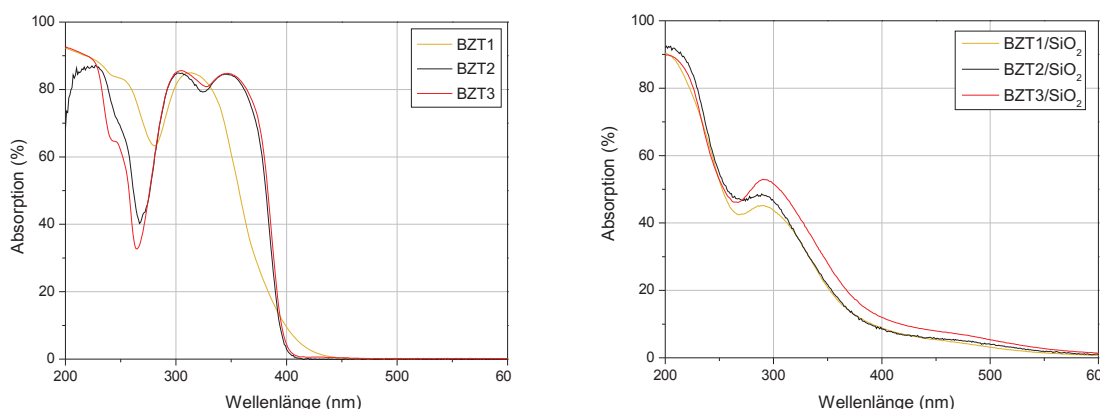
phenolbetain) im zu untersuchenden Lösungsmittel. Diese Lösungsmittelparameter wurden jedoch nur für eine Vielzahl von flüssigen Lösungsmitteln tabellarisch erfasst. Untersuchungen an festen Lösungen, wie sie bei den betrachteten vakuumgedampften organisch-anorganischen Hybridschichten vorliegen, sind bisher nicht bekannt. Es kann daher nicht quantifiziert werden, wie die Matrixmaterialien bezüglich ihrer Polarität im Vergleich zu häufig verwendeten Lösungsmitteln einzustufen sind.

Das bei allen untersuchten Hybridschichten mehr oder weniger stark auftretende Tailing, also die bathochrom verschobene Absorptionsbande, wurde auch bei verschiedenen UV-absorbierenden Molekülen in Kaliumchlorid (KCl) beobachtet [136,137]. Erklärt wird diese spektrale Verbreiterung der Absorptionsbande durch eine Zunahme von Schwingungs- und Rotationszuständen im Grundzustand des Moleküls, die auf eine Vielzahl von Konformationen, in denen die Moleküle in der Matrix vorliegen, zurückgeht. Dieser sterische Effekt in Kombination mit nicht-spezifischen solvatochromatischen Wechselwirkungen ist höchstwahrscheinlich die Ursache der geringen Bandenverschiebung bei den Mischungen Tinuvin 1577- $\text{SiO}_2$  und Tinuvin 1577- $\text{MgF}_2$ . Auffällig bei den mit dem UV-Absorber Tinuvin 360 hergestellten Schichten sind die fehlende Absorptionsbande nahe 350 nm und eine neue Absorptionsbande nahe 470 nm. Diese Bandenverschiebungen sind systematisch für die Hydroxybenzotriazolverbindung, was durch die Einbettung verschiedener va-



kuumverdampfter BZT-Verbindungen in  $\text{SiO}_2$  gezeigt werden konnte (siehe Abbildung 5.12). Die Abnahme der Absorptionsbande bei  $\sim 340$  nm wurde von K.P. Ghiggino [138, 139] untersucht. In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Grundzustände des BZT-Moleküls beschrieben. Eine planare Form mit intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung, die ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum nahe 340 nm zeigt und eine nicht-planare Konformation mit einer Absorptionsbande bei 300 nm. Die nicht-planare Molekülkonformation neigt dazu, eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung mit protischen Lösungsmitteln einzugehen. Diese diskutierten Konformationen eines BZT-Moleküls sind schematisch in Abbildung 5.13 gezeigt. Die gemessenen Spektren für die Hybridschichten mit Tinuvin 360 zeigen, dass die nicht-planare, intermolekular gebundene Form vorrangig ist. Die zusätzlich auftretende Absorptionsbande nahe 470 nm könnte auf einen durch die Anbindung ermöglichten niederenergetischeren Übergang zurückgehen. Auch für die Hybridschichten mit semaSORB 20163 als organischen Absorber spielt die Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindungen zur umgebenden Matrix eine Rolle. An den Absorptionsspektren der Verbindung 4-(Dimethylamino)zimsäure wurde beobachtet, dass eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung eine hypsochrome Verschiebung, wie bei der semaSORB 20163- $\text{SiO}_2$ -Mischung zu sehen, verursacht [140, 141]. Eine polare Matrix, die keine Wasserstoffbrückenbindung mit dem UV-Absorber ausbildet, führt zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung. Dies trifft für die semaSORB 20163- $\text{MgF}_2$ -Hybridschicht zu.

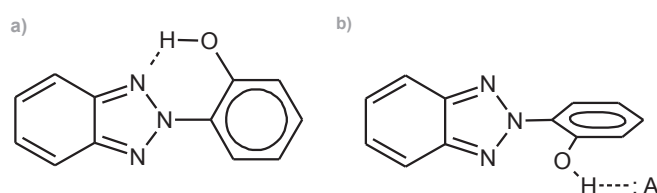
Ausführliche Untersuchungen an vakuumgedampften absorbierenden organisch-anorganischen Hybridschichten wurden von der Gruppe um H. Böttcher [142, 143] vorgenommen. Hier wurde der Farbstoff Merocyanin in verschiedene farblose Matrixmaterialien eingebettet und die Änderung des Absorptionsverhaltens beobachtet. Dabei konnte die Abhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums von der Dielektrizitätskonstante der umgebenden Matrix gezeigt werden [142]. Im Laufe der Untersuchungen an diesen organisch-anorganischen Hybridschichten wurde jedoch bei Mischungen mit hohen Organikanteilen vorrangig die Aggregatbildung für auftretende Bandenverschiebungen verantwortlich gemacht [143]. Die Arbeiten wurden von S. Jäger mit dem Farbstoff Kupferphthalocyanin in einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix [144] bzw. weiteren Metalloxiden [145, 146] fortgeführt. Hier wird die Bandenverschiebung ebenfalls auf einen „dye size effect“ zurückgeführt, wobei je nach Organikkonzentration das Molekül in einem Aggregat oder isoliert in der Matrix vorliegt. Die Verschiebung



**Abb. 5.12:** Gegenüberstellung der Absorptionsspektren verschiedener substituierter Hydroxybenzotriazole (links) und der entsprechenden Hybridschichten mit  $\text{SiO}_2$  als Matrixmaterial auf Quarzglas und einem Rateverhältnis Organik: $\text{SiO}_2$  von 1:4 (rechts); BZT1: 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol (bezogen von Sigma-Aldrich), BZT2: N-[3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-2-hydroxy-5-(tert-octyl)phenyl]-N'-phenylharnstoff (semaSORB UV180, sema GmbH), BZT3: 2,2'-methylene-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl))(Tinuvin 360).

von Absorptionsbanden durch Aggregatbildung erscheint bei den in der vorliegenden Arbeit betrachteten Mischungen mit den Absorbieren Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und semaSORB 20163 als Ursache eher unwahrscheinlich. Es kommt nicht, wie am Beispiel des Kupferphthalocyanin beschrieben, für eine Aggregatbildung typische entgegengesetzte Zu- und Abnahme zweier Absorptionsmaxima in Abhängigkeit von der Organikkonzentration [145, 147].

In den UV-VIS-Spektren mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Matrix sind die Absorptionsbanden unabhängig vom verwendeten UV-Absorber kaum noch zu erkennen. Die Proben zeigen deutliche Verfärbungen mit einem orange-roten Farbeindruck. In diesem Falle könnte die Ursache einer partiellen Fragmentierung, also einer chemischen Zersetzung, während der Verdampfung der UV-Absorbermoleküle durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sein [145]. Gestützt wird diese Annahme durch die IR-Absorbanzspektren der Tinuvin 1577-Hybridschichten in Abbildung 5.14. Für die Mischungen mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgF}_2$  ist der für das HPT-Molekül charakteristische Triazin-Doppelpeak mit den Maxima bei  $1535\text{ cm}^{-1}$  und  $1515\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, sowie der Peak des Benzolrings bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  (siehe Tabelle A.1). Für die Hybridschicht mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Matrixmaterial sind diese Peaks trotz gleicher integrierter absoluter Organikmenge nicht mehr

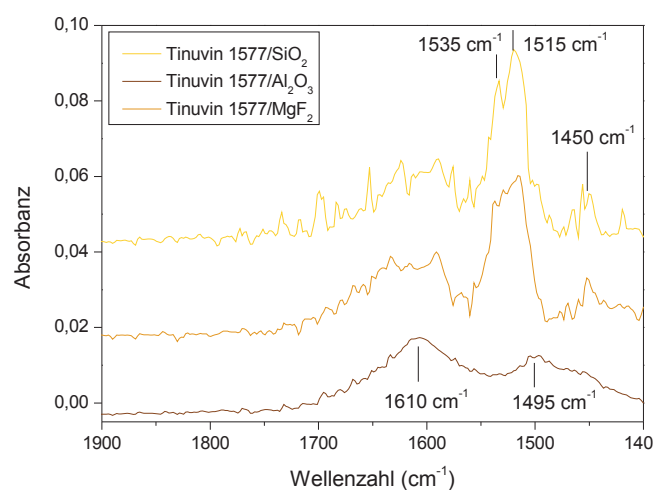


**Abb. 5.13:** Schematische Darstellung der (a) planaren BZT-Konformation mit intakter IMHB und (b) der nicht-planaren BZT-Konformation mit geöffneter IMHB und der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung mit einem polaren Lösungsmittel :A, nach Ref. [49].

zu detektieren. Stattdessen tritt für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Hybridschicht ein breiter Peak mit einem Maximum bei  $1610\text{ cm}^{-1}$ . In diesem Wellenzahlbereich befinden sich die charakteristischen Schwingungsbanden der Carbonylgruppe  $\text{C}=\text{O}$ , der Nitrosogruppe  $-\text{N}=\text{O}$  sowie der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des Benzolrings [93]. Diese funktionellen Gruppen und Bindungen sind denkbar für mögliche Reaktionsprodukte bei der Koverdampfung der verwendeten Organikmoleküle mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das starke Rauschen im Bereich  $1800\text{ bis }1300\text{ cm}^{-1}$  ist ein Messeffekt des verwendeten Substratwafers, weswegen eine detailliertere Interpretation der Spektren bezüglich weiterer Organikbanden nicht sinnvoll ist. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, weshalb die organische Verbindung die Koverdampfung mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgF}_2$  weitestgehend unbeschadet übersteht, während die Koverdampfung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine so gravierende Schädigung der Organik verursacht. Denkbar wäre eine chemische Zersetzung der Organik in der Gasphase durch reaktive Spezies, die bei der Verdampfung von Metalloxiden- und -fluoriden auftreten. Die Entstehungswahrscheinlichkeit und Energie dieser Teilchen ist für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  höher als für  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgF}_2$ , da deutlich höhere Leistungen benötigt werden, um die benötigte Verdampfungstemperatur zu erreichen. Der wahrscheinlichste Degradationsmechanismus in diesem Zusammenhang wäre eine radikalische Oxidation der Organik. Außerdem emittiert die durch den Elektronenstrahl erzeugte Schmelze energiereiche Strahlung, die in der Lage ist kovalente Bindungen zu trennen und damit die UV-Absorbermoleküle zu zersetzen [148]. Die orange-rote Verfärbung der Schichten kann auf färbende organische Fragmente zurückgeführt werden. Absorptionsverluste im visuellen Spektralbereich können zusätzlich durch eine unterstöchiometrisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix hervorgerufen werden.

Da die untersuchten Matrixmaterialien  $\text{MgF}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keine optischen Vorteile gegenüber dem Matrixmaterial  $\text{SiO}_2$  zeigen, liegt der Fokus der weiteren Arbeit auf

siliziumdioxid-basierten Hybridschichten.

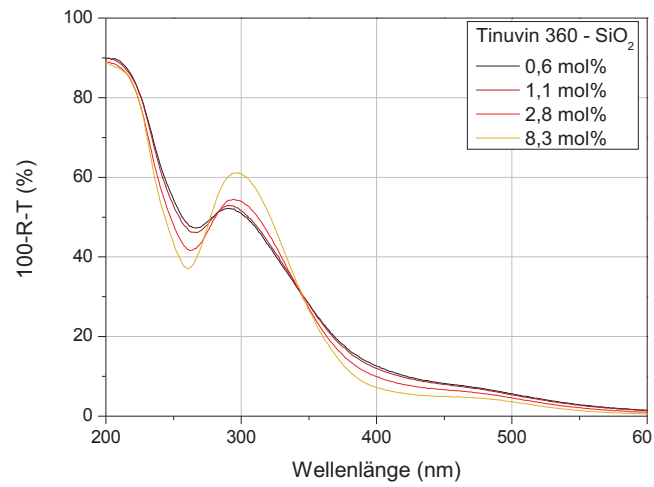


**Abb. 5.14:** Vergleich der IR-Absorbanzspektren im Bereich der Triazinbande für verschiedene Tinuvin 1577-Hybridschichten mit einem Mischungsverhältnis Organik:Matrix von 2:3.

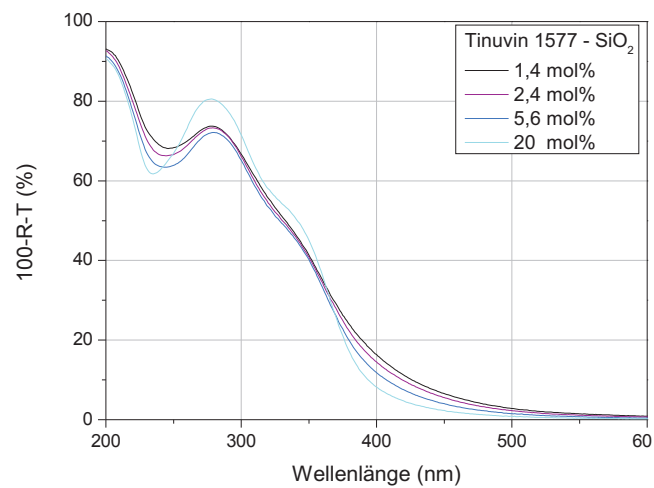
### 5.3.2 Einfluss der Organikkonzentration auf das Absorptionsverhalten und die optischen Konstanten

Das Absorptionsverhalten der Hybridschichten ist nicht nur abhängig vom verwendeten Matrixmaterial, sondern auch von der eingebetteten Organikmenge. Diese Abhängigkeiten sind für die verschiedenen Organik-SiO<sub>2</sub>-Mischungen in den Abbildungen 5.15, 5.16 und 5.17 zu sehen. Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Änderungen der Absorptionseigenschaften in den Hybridschichten mit Tinuvin 360 und Tinuvin 1577 erfolgen kontinuierlich mit zunehmenden SiO<sub>2</sub>-Anteil. Die dabei auftretende Abnahme von Absorptionsmaxima mit zunehmendem SiO<sub>2</sub>-Anteil ist ein Resultat der Bandenverbreiterung und -verschiebung.

Für die Mischungsreihe des UV-Absorbers Tinuvin 1577 in SiO<sub>2</sub> wurden die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  ermittelt (siehe Abbildung 5.18). Die resultierende Brechzahl der Hybridschichten im Transparenzbereich wird dabei von den Brechzahlen der reinen Materialien und ihrem Volumenanteil in der Mischung bestimmt. Die einfachste Form zur Abschätzung der resultierenden Brechzahl einer Materialmischung kann über die lineare Interpolation der Brechzahlen der in der Mischung



**Abb. 5.15:** Vergleich der Absorptionsspektren von Tinuvin 360 in  $\text{SiO}_2$  auf Quarzglas mit variierender Organikkonzentration.

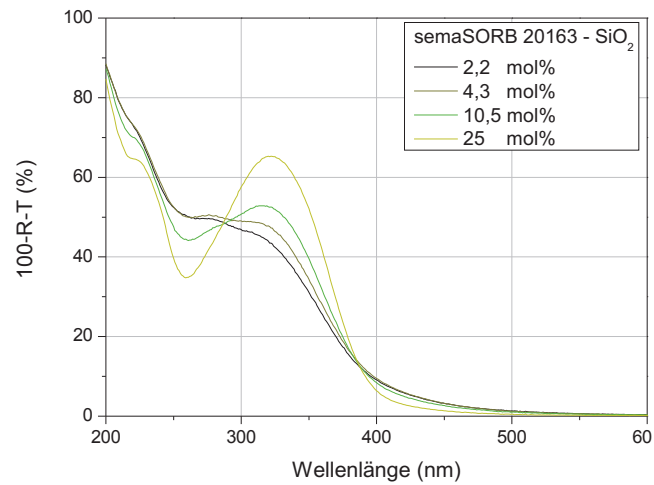


**Abb. 5.16:** Vergleich der Absorptionsspektren von Tinuvin 1577 in  $\text{SiO}_2$  auf Quarzglas mit variierender Organikkonzentration.

vorliegenden Materialien erfolgen [149]. Verwendet man den komplexen Brechungsindex  $\hat{n}$  ergibt sich die komplexe Brechzahl  $\hat{n}_{\text{misch}}$  der Mischung durch

$$\hat{n}_{\text{misch}} = p\hat{n}_{\text{SiO}_2} + (1 - p)\hat{n}_{\text{Organik}}. \quad (5.1)$$

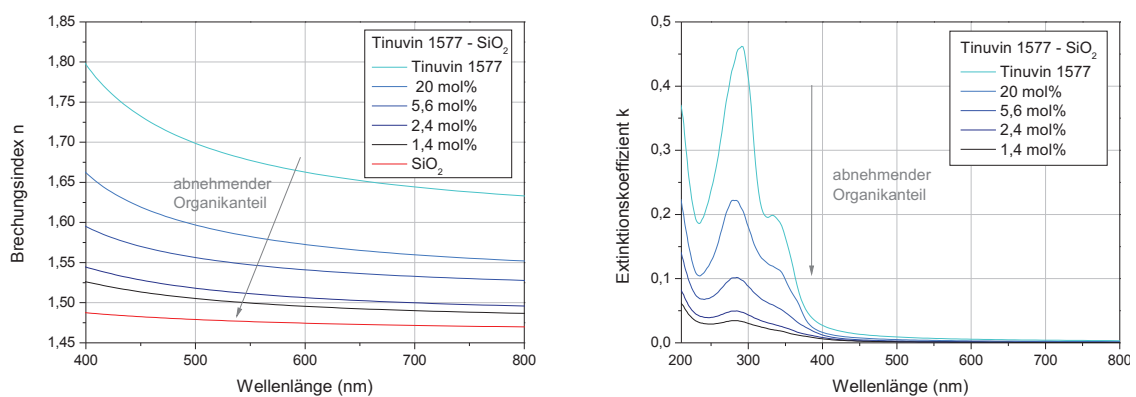
Der Anteil einer Komponente am Gesamtvolumen einer Materialmischung aus  $N$  Materialien ist durch den Volumenfaktor  $p_i$  mit



**Abb. 5.17:** Vergleich der Absorptionsspektren von semaSORB 20163 in SiO<sub>2</sub> auf Quarzglas mit variierender Organikkonzentration.

$$p_i = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^N V_j}$$

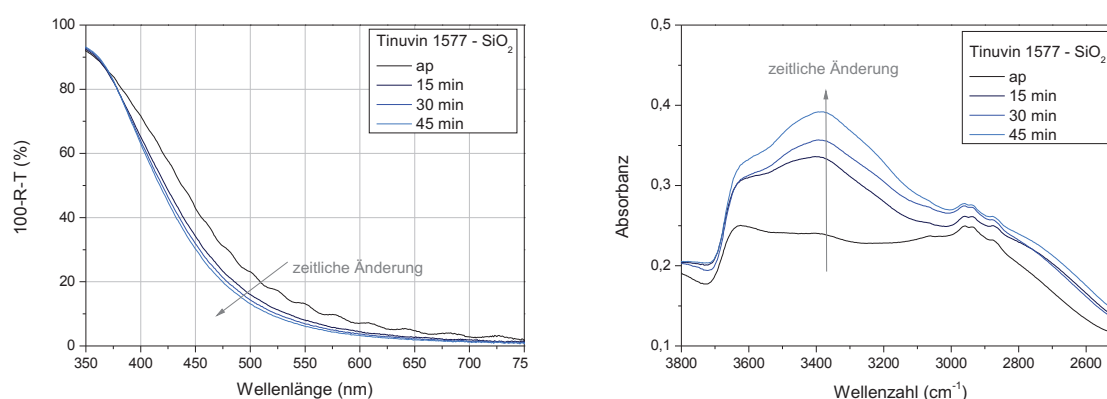
gegeben. Durch Einstellung entsprechender Mischungsverhältnisse kann ein kontinuierlicher Übergang vom höherbrechenden Organikmaterial hin zum niedrigbrechenden SiO<sub>2</sub> erzielt werden. Der Extinktionskoeffizienten  $k$  verringert sich bei Zugabe von SiO<sub>2</sub> und damit abnehmender Organikkonzentration.



**Abb. 5.18:** Brechungsindex  $n$  (links) und Extinktionskoeffizient  $k$  (rechts) für Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten in Abhängigkeit von der Organikkonzentration berechnet mit der Software LCalc.

## 5.4 Einfluss von Wasser auf das Absorptionsverhalten

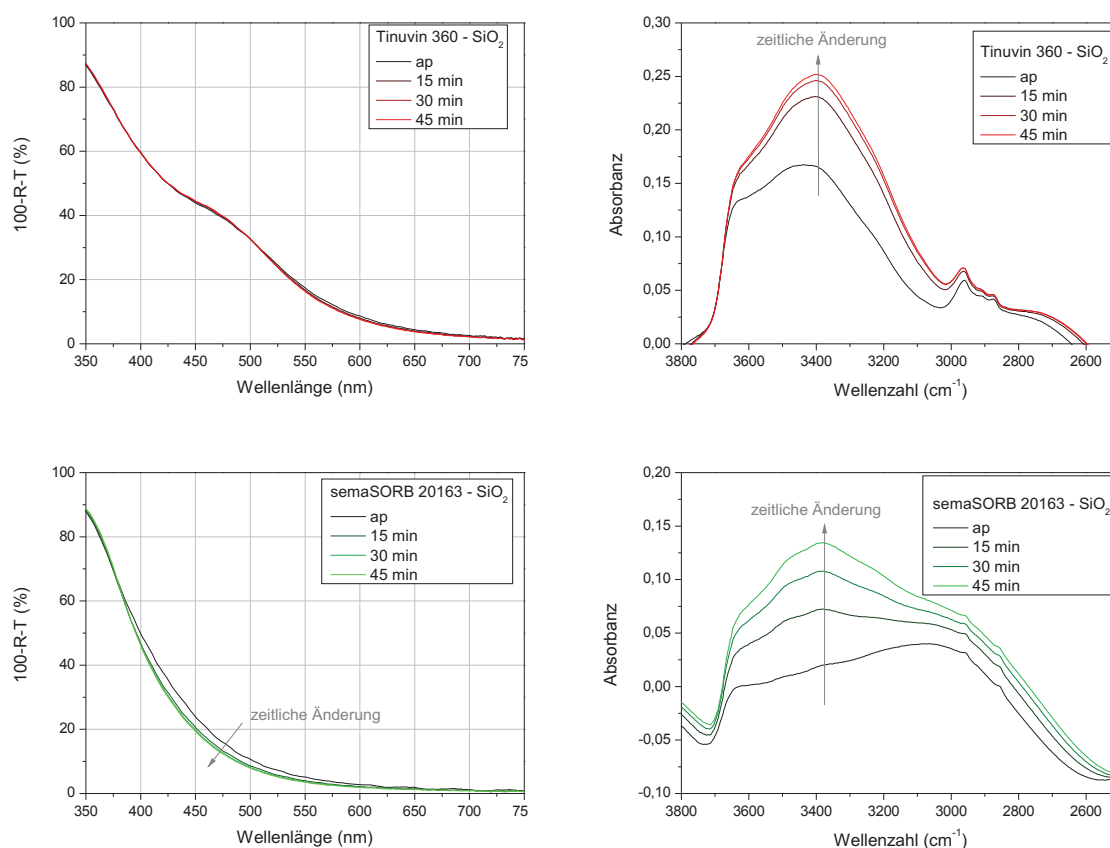
Bei der Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Mischung wurde für Schichtdicken größer 1  $\mu\text{m}$  eine Aufhellung der gelben Beschichtung nach Entnahme der Probe aus der Anlage beobachtet. In Abbildung 5.19 (links) ist die zeitliche Änderung des Absorptionsverhaltens einer solchen Hybridschicht nach Entnahme aus der Anlage dargestellt. Ergänzende FTIR-Messungen (siehe Abb. 5.19 (rechts)) zeigen eine deutliche Zunahme der Schwingungsbanden im Bereich von 3800 bis 2800  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Banden gehen zurück auf die Schwingungen von physikalisch und chemisch gebundenen OH-Gruppen, die Wasser und Silanolgruppen zugeordnet werden können. Dies steht in Zusammenhang mit einer Wasseraufnahme der Schichten aus der Atmosphäre und damit der Absättigung des SiO<sub>2</sub>-Netzwerkes mit OH-Gruppen sowie der Einlagerung von Wasser in die poröse Matrix. Eine detaillierte Interpretation der FTIR-Spektren von SiO<sub>2</sub>-basierten Hybridschichten wurde in Abschnitt 5.2 vorgenommen und in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Das Verhältnis der Wassermoleküle zu Organikmolekülen und SiO<sub>2</sub>-Tetraedern beinhaltet Tabelle 5.1.



**Abb. 5.19:** Änderung der Absorptionskante (links) und der Hydroxylbanden (rechts) im Bereich von 4000 bis 2500  $\text{cm}^{-1}$  für eine Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Hybridschicht mit einer Schichtdicke von  $\sim 3 \mu\text{m}$ .

Auch die Tinuvin 360-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten und die semaSORB 20163-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten (siehe Abbildung 5.20) zeigen die beschriebene Wasseraufnahme nach der Beschichtung. Die Verschiebung der Absorptionsbande ist jedoch weniger stark ausgeprägt.

T.M.H. Coast [150] hat bei Fluoreszenzuntersuchungen an Farbstoffen des Typs Ben-



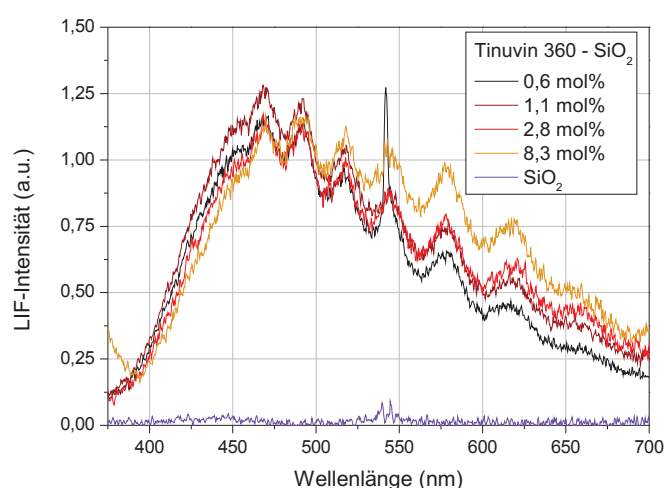
**Abb. 5.20:** Änderung der Absorptionskante (links) und der Hydroxylbanden (rechts) im Bereich von 4000 bis 2500 cm<sup>-1</sup> für Tinuvin 360-SiO<sub>2</sub>- und semaSORB 20163-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten mit einer Schichtdicke von ~ 3 μm.

zoxazol in einer SiO<sub>2</sub>-Matrix festgestellt, dass Wasser in der Schicht in der Lage ist, Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Silanolen und Farbstoffmolekülen zu trennen und damit die zuvor unterbrochene intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung und damit die Protontransferreaktion (ESIPT) des Moleküls wieder herzustellen. Dieser Prozess ist reversibel, wenn das Wasser durch Temperieren der Schicht wieder eliminiert wird. Daraus lässt sich Schlussfolgern, dass ein ähnlicher Zusammenhang zwischen der Wasseraufnahme einer Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Hybridschicht und der damit verbundenen Verschiebung der Absorptionskante besteht.



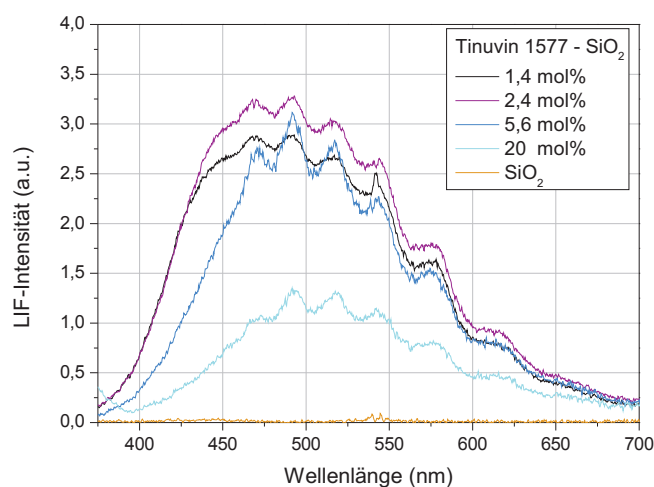
## 5.5 Fluoreszenzverhalten der organisch-anorganischen Hybridschichten

Wie das Jablonski-Diagramm in Abbildung 2.11 zeigt, kann ein durch Photonenabsorption angeregtes Molekül durch verschiedene Prozesse zurück in den Grundzustand überführt werden. Der für die protischen UV-Absorber Tinuvin 360 und Tinuvin 1577 erwartete Übergang ist der ESIPT, das heißt eine innere Umwandlung mit anschließender Schwingungsrelaxation. Es sind jedoch bei blockiertem ESIPT auch Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzübergänge möglich. Die von den Molekülen emittierte Strahlung ist dabei energieärmer, also langwelliger, als die verwendete Anregungswellenlänge von 355 nm. Die Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen an Tinuvin 360-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten mit verschiedenen Organik:SiO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen aber gleicher absoluter Organikmenge sind in Abbildung 5.21 dargestellt. Als Referenz ist eine reine SiO<sub>2</sub>-Schicht ergänzt, die keinerlei Emission zeigt. Alle Tinuvin 360-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten zeigen ein ähnlich hohes Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von etwa 500 nm und damit ein vom Mischungsverhältnis der Tinuvin 360-Hybridschichten unabhängiges Verhalten. Eine Phosphoreszenz wurde für ähnliche Moleküle bei 525 nm beobachtet und ist ein weiterer Nachweis für ein nicht-planares Molekül mit geöffneter IMHB [110]. Die Ursache für den Phosphoreszenzübergang ist die Besetzung des nicht-protonentfernierten ersten Tripletzustandes.



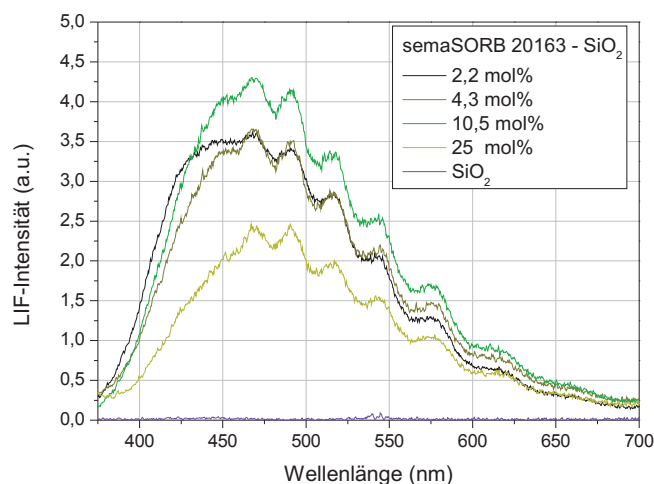
**Abb. 5.21:** Abhängigkeit des Fluoreszenzverhaltens verschiedener Tinuvin 360-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten von der Organikkonzentration.

Im Gegensatz dazu ist das Fluoreszenzverhalten der Tinuvin 1577-Hybridschichten abhängig von Mischungsverhältnis der Schichten. Mit zunehmender  $\text{SiO}_2$ -Anteil nimmt die Fluoreszenz tendenziell zu, was in Abbildung 5.22 zu sehen ist. Für ein ähnliches HPT-Molekül wurde eine Phosphoreszenz bei den Emissionswellenlängen von 477 und 423 nm beschrieben [111]. Eine kontinuierliche Zunahme der Emission bei 477 nm ist mit zunehmenden  $\text{SiO}_2$ -Anteil der Hybridschichten bis zu einem Organikanteil von 2,4 mol% zu beobachten. Die Spektren der Tinuvin 1577- $\text{SiO}_2$ -Mischungen mit 1,4 und 2,4 mol% zeigen zudem eine deutliche Zunahme der Emission nahe 423 nm. Diese Messung stützt die Annahme, dass in wenig dichten Hybridschichten mit viel Wasser die IMHB des HPT-Moleküls nur vereinzelt geöffnet wird. Nimmt jedoch der Organikanteil ab, das  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk wird dichter und die eingebetteten Moleküle sind eher vom Netzwerk umschlossen, so nimmt auch hier die Zahl der geöffneten IMHB zu. Ein hoher Organikanteil ist in diesem Falle günstiger, damit eine hohe Anzahl von Tinuvin 1577-Molekülen mit intaktem ESIPT in der Hybridschicht vorliegt.



**Abb. 5.22:** Abhängigkeit des Fluoreszenzverhaltens verschiedener Tinuvin 1577- $\text{SiO}_2$ -Hybridschichten von der Organikkonzentration.

Auch die semaSORB 20163- $\text{SiO}_2$ -Hybridschichten zeigen eine Zunahme des Fluoreszenzmaximums mit zunehmendem  $\text{SiO}_2$ -Anteil in der Schicht, wobei das Maximum bereits bei 10,5 mol% liegt (siehe Abbildung 5.23). Es ist also von einem ähnlichen Zusammenhang wie bei den Tinuvin 1577- $\text{SiO}_2$ -Schichten auszugehen, wobei die kritischen Wechselwirkungen zwischen Organik und  $\text{SiO}_2$ -Matrix deutlich eher auftreten.

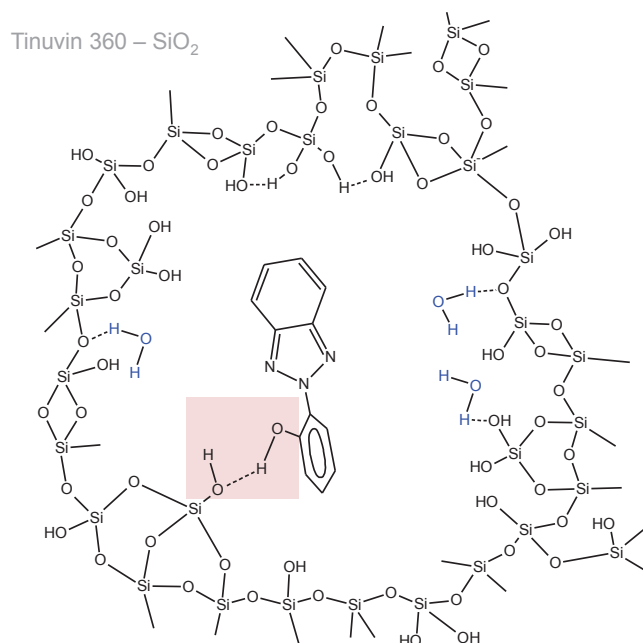


**Abb. 5.23:** Abhängigkeit des Fluoreszenzverhaltens verschiedener semaSORB 20163-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten von der Organikkonzentration.

## 5.6 Modell zur Wechselwirkung organischer UV-Absorber mit einer vakuumgedampften SiO<sub>2</sub>-Matrix und der Einfluss der Matrix auf den Energieumwandlungsmechanismus ESIPT

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die organischen Moleküle spezifische Wechselwirkungen mit der polaren SiO<sub>2</sub>-Matrix eingehen. Von Seiten der SiO<sub>2</sub>-Matrix kann die Anbindung über die in den vakuumgedampften Hybridschichten vorhandenen Silanolgruppen [127, 151], die für alle untersuchten vakuumgedampften SiO<sub>2</sub>-basierten Hybridschichten nachgewiesen wurden, erfolgen. Als weitere Hydroxylspezies, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Organikmolekülen wechselwirken können, ist in Abhängigkeit vom Organikanteil, und damit der Dichte, molekulares Wasser in den Schichten zu finden (siehe Abschnitt 5.2). Besonders die Silanolgruppen sind kritisch für die protischen UV-Absorber, da die IMHB dieser Verbindungen geöffnet werden können und es infolgedessen zu Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen der am ESIPT beteiligten OH-Gruppe mit dem Matrixmaterial kommt [152, 153]. Die Absorptionsspektren der Tinuvin 360-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten zeigen (siehe Abschnitt 5.3.1), dass das Molekül in der ungünstigen nicht-planaren Konformation vorliegt und eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung mit den Silanolgruppen der Matrix vorliegt. Dies ist schematisch in Abbildung 5.24 gezeigt. Damit verbunden ist eine Verringerung der

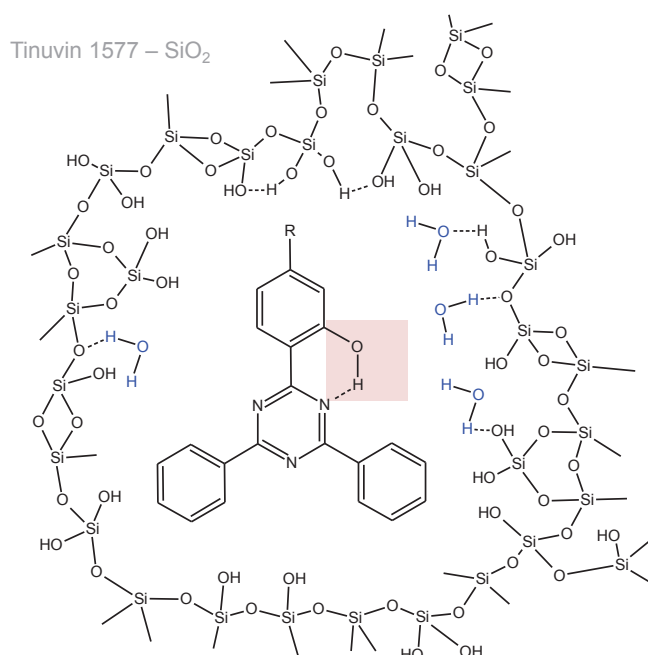
Photostabilität des Moleküls [34], was im folgenden Kapitel weiter diskutiert wird.



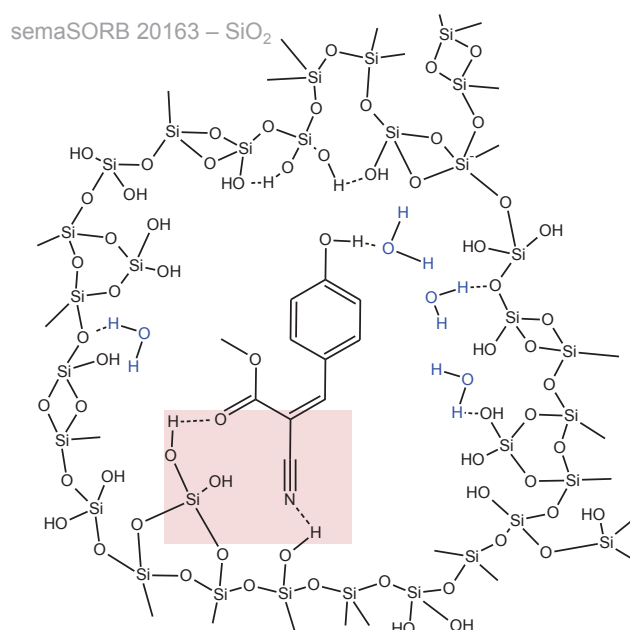
**Abb. 5.24:** Schematische Darstellung des  $\text{SiO}_2$ -Netzwerkes mit einem integrierten Tinuvin 360-Molekül. Das Tinuvin 360 liegt in der Matrix in nicht-planarer Konformation und mit geöffneter IMHB vor.

Tinuvin 1577 verfügt über eine energetisch stärkere IMHB als Tinuvin 360 [34]. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die Mehrheit der IMHB der Tinuvin 1577-Moleküle in  $\text{SiO}_2$  intakt sind. Die Silanolgruppen wechselwirken hier vorrangig mit dem molekularen Wasser in der Schicht. Dies ist schematisch in Abbildung 5.25 zu sehen. Für Hybridschichten mit einer geringen Organikkonzentration nimmt jedoch die Wahrscheinlichkeit von Wechselwirkungen mit der Matrix über eine geöffnete IMHB und der Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mit den Silanolgruppen zu. Dies zeigt besonders die Zunahme der Fluoreszenz der Tinuvin 1577- $\text{SiO}_2$ -Mischschichten bei abnehmendem Organikanteil (siehe Abschnitt 5.5). Die Zunahme von Wechselwirkungen zwischen Organik und  $\text{SiO}_2$ -Matrix trifft für alle Hybridschichten zu und zeigt sich in einer immer deutlicheren Bandenverschiebung der Absorptionsspektren mit zunehmendem  $\text{SiO}_2$ -Anteil (siehe Abschnitt 5.3.2).

Auch der von den protischen UV-Absorbern verschiedene Energieumwandlungsmechanismus des semaSORB 20163 ist durch die polare  $\text{SiO}_2$ -Matrix anfällig für Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen. Die Angriffspunkte für die Was-



**Abb. 5.25:** Schematische Darstellung des SiO<sub>2</sub>-Netzwerkes mit einem integrierten Tinuvin 1577-Molekül und intakter IMHB.



**Abb. 5.26:** Schematische Darstellung des SiO<sub>2</sub>-Netzwerkes mit einem integrierten semaSORB 20163-Molekül und mögliche Wechselwirkungen mit der SiO<sub>2</sub>-Matrix über Wasserstoffbrückenbindungen.

Wasserstoffbrückenbindungen sind die elektronegative Cyanogruppe und die Sauerstoffatome des Carbonsäureesters. Die Ladungsverschiebungen von angreifenden Was-

serstoffbrückenbindungen haben Einfluss auf den Charge-Separation-Prozess, der Voraussetzung für eine strahlungslose Energieabgabe des Moleküls ist. Eine schematische Darstellung dieser Wechselwirkungen ist in Abbildung 5.26 skizziert.

Die schematischen Abbildungen 5.24, 5.25 und 5.26 zu den Organik-SiO<sub>2</sub>-Wechselwirkungen liefern keine vollständige Darstellung aller möglichen Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen im speziellen, sondern beschränken sich auf die für den Energieumwandlungsmechanismus der UV-Absorbermoleküle relevanten Wechselwirkungen.

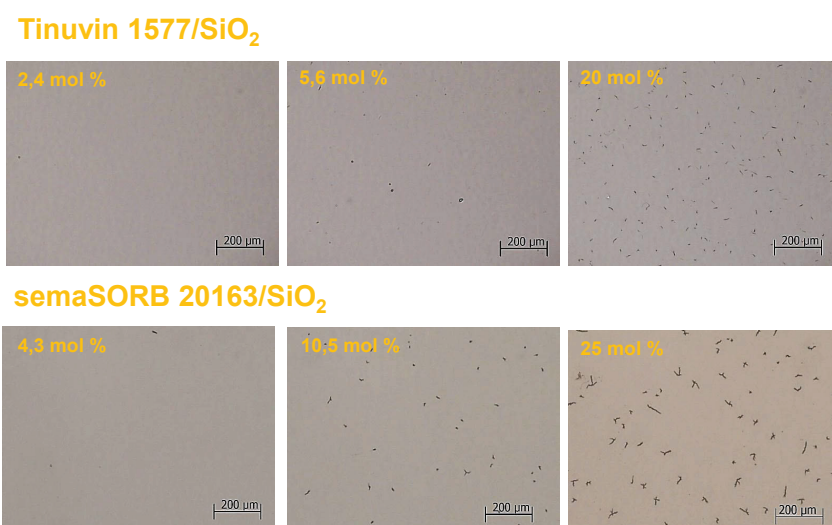
## 6. UV-Schutzwirkung und Stabilität der Hybridschichten

*In diesem Kapitel wird die **UV-Schutzwirkung** der organisch-anorganischen Hybridschichten auf Polycarbonat thematisiert. Außerdem wird die **Stabilität** und damit Langlebigkeit der Schichten betrachtet. Neben der UV-Stabilität werden auch **anwendungsrelevante Eigenschaften** wie mechanische Eigenschaften und Klimabeständigkeit diskutiert.*

### 6.1 Beschichtung auf Polycarbonat

Eine Beschichtung auf Polycarbonatsubstraten stellt neben den optischen Eigenschaften weitere Anforderungen an die organisch-anorganischen Hybridschichten. Die bisher in der Arbeit diskutierten Schichtdicken sind nicht ausreichend für einen adäquaten UV-Schutz der Polycarbonatgrenzfläche. Aus diesem Grund muss eine deutlich höhere Organikmenge in die Schicht integriert werden. Hier galt es, einen Kompromiss zu finden zwischen hoher Organikkonzentration für maximalen UV-Schutz, Schichtdicke und auftretender Partikelbildung. Abbildung 6.1 zeigt die Zunahme von Partikeln mit zunehmendem Organikanteil der Schicht. Die weiteren Beschichtungen wurden mit einem Organik/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:4 hergestellt. Dies entspricht den Organikanteilen von 2,4 mol% für Tinuvin 1577 und 4,3 mol% für semaSORB 20163. Die Abscheidung von Partikeln und damit verbundener Schichtdefekte ist ein generelles Problem der Organikverdampfung, wird aber zum Beispiel bei der OLED-Herstellung weitestgehend beherrscht [154, 155].

Um eine ausreichende Haftung der Hybridschichten auf dem PC zu gewährleisten, wurde eine SiO<sub>2</sub>-Basisschicht verwendet. Diese ist unkritisch für Rateschwankungen zu Beginn des Beschichtungsprozesses und damit gut reproduzierbar. Eine gute Haftung der Beschichtung ist die Grundvoraussetzung für die in Zusammenhang mit



**Abb. 6.1:** Mikroskopaufnahmen der Mischungsreihen von Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>- und semaSORB 20163-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten auf Quarzglas.

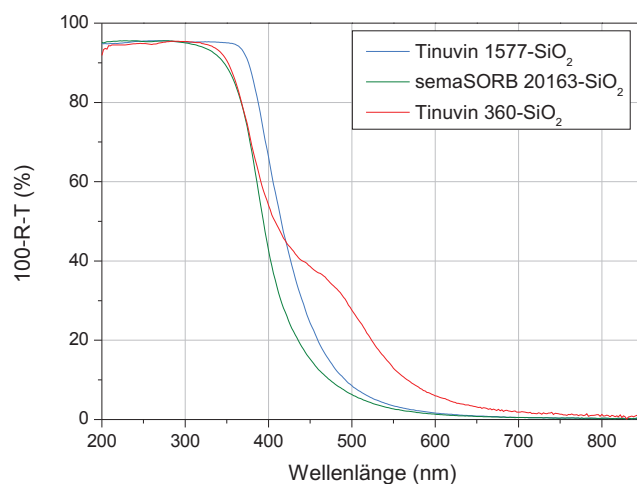
UV-Bestrahlung folgenden Haftungsuntersuchungen. Als Kriterium wurde ein Kochtest herangezogen mit fünf Zyklen je 2 min Kochen, gefolgt von 1 min Abkühlen.

## 6.2 UV-Schutzwirkung und UV-Stabilität der organisch-anorganischen Hybridschichten

Die UV-Schutzwirkung der verschiedenen organisch-anorganischen Hybridschichten für die PC-Grenzfläche wurde durch Bestrahlung in einem UV-Bewitterungsschrank und regelmäßige Prüfung der Haftfestigkeit mittels Tapetest am Gitterschnitt ermittelt. Die Absorptionsspektren der bestrahlten Proben sind in Abbildung 6.2 zu sehen. Die enthaltene Organikmenge entspricht dabei einer Gesamtschichtdicke von 700 nm. Die Hybridschichten haben damit eine Dicke von 3100 μm.

Die erreichten UV-Bestrahlungszeiten ohne Haftversagen sind in Abbildung 6.3 aufgetragen. Als Referenz wird eine reine SiO<sub>2</sub>-Beschichtung herangezogen, deren UV-Stabilität < 120 h beträgt. Die UV-Schutzwirkung der Tinuvin 360-SiO<sub>2</sub>-Beschichtung ist mit 600 h am geringsten. Mit semaSORB 20163 konnte eine Schichthaftung bis 1200 h UV-Bestrahlung gewährleistet werden. Den besten UV-Schutz lieferten die Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten, mit denen 1560 h UV-Bestrahlung ohne Haftversagen an der PC-Grenzfläche erreicht wurden. Bei diesem Vergleich ist die Anzahl der UV-absorbierenden Moleküle in der Schicht zu berücksichtigen.



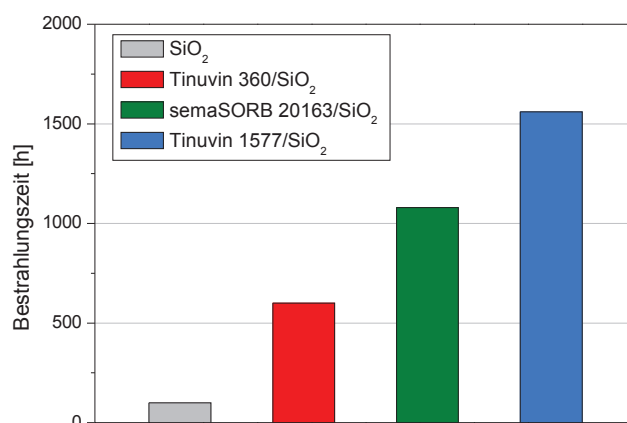


**Abb. 6.2:** Absorptionsspektren der UV-Schutzschichten auf Quarzglas mit einer Schichtdicke von 3100 nm (Organik:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:4) vor der UV-Bestrahlung.

Bezugnehmend auf die Tabelle 5.1 beträgt die Organikmenge für das verwendete Mischungsverhältnis 1,1 mol% für Tinuvin 360 und 2,4 mol% für Tinuvin 1577. Da Tinuvin 360 zwei absorbierende  $\pi$ -Systeme enthält, ist die Anzahl der absorbierenden Moleküleinheiten pro Schichtvolumen in etwa gleich. Die Organikmenge für semaSORB 20163 wurde mit 4,3 mol% ermittelt. Damit befinden sich etwa doppelt so viel absorbierende Moleküle im betrachteten Volumen und die UV-Schutzwirkung ist aufgrund des geringeren Extinktionskoeffizienten vergleichbar mit den Tinuvin-Verbindungen.

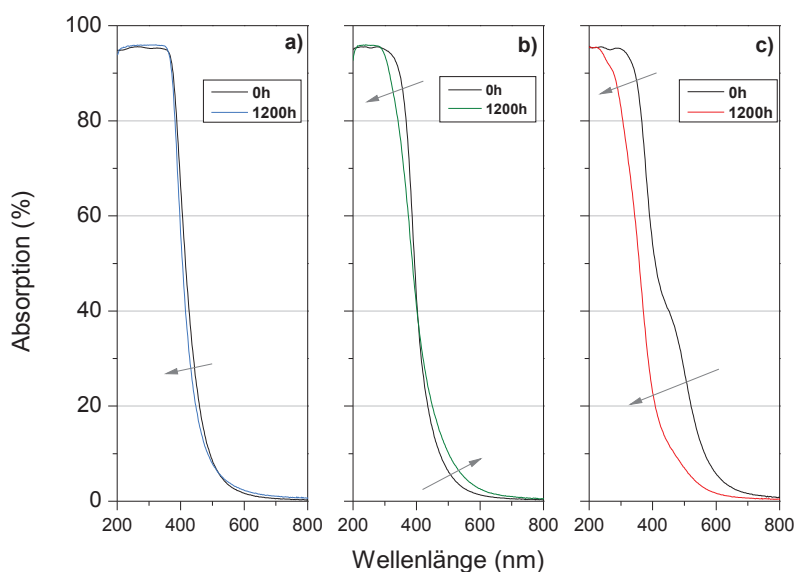
Zur Überprüfung der Stabilität der UV-Absorberschichten wurden die Absorptionsspektren vor der UV-Bestrahlung und nach 1200 h Bestrahlungszeit aufgenommen. Abbildung 6.4 zeigt die gegenübergestellten Spektren für die Hybridschichten Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub> (Abb. 6.4 (a)), semaSORB 20163-SiO<sub>2</sub> (Abb. 6.4 (b)) und Tinuvin 360-SiO<sub>2</sub> (Abb. 6.4 (c)). Dabei zeigt die Beschichtung basierend auf Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub> die stabilste Absorptionskante, während es bei semaSORB 20163-SiO<sub>2</sub> und besonders bei Tinuvin 360-SiO<sub>2</sub> zu deutlichen Änderungen kommt.

Für eine Abnahme der UV-Absorbereffizienz in Beschichtungen können verschiedene Prozesse verantwortlich sein. Es handelt sich dabei um die Blockade des Energieumwandlungsmechanismus durch Wechselwirkungen mit der Matrix, photochemische Reaktionen der UV-Absorber bei Bestrahlung oder eine Abnahme der absoluten Absorberkonzentration durch Migration der UV-Absorber aus der Schicht [49]. Ei-



**Abb. 6.3:** UV-Schutzwirkung (Bestrahlungszeit ohne Haftversagen) organisch-anorganischer Hybridschichten auf PC. Die Schichthaftung wurde aller 120 h mit einem Tapetest am Gitterschnitt geprüft.

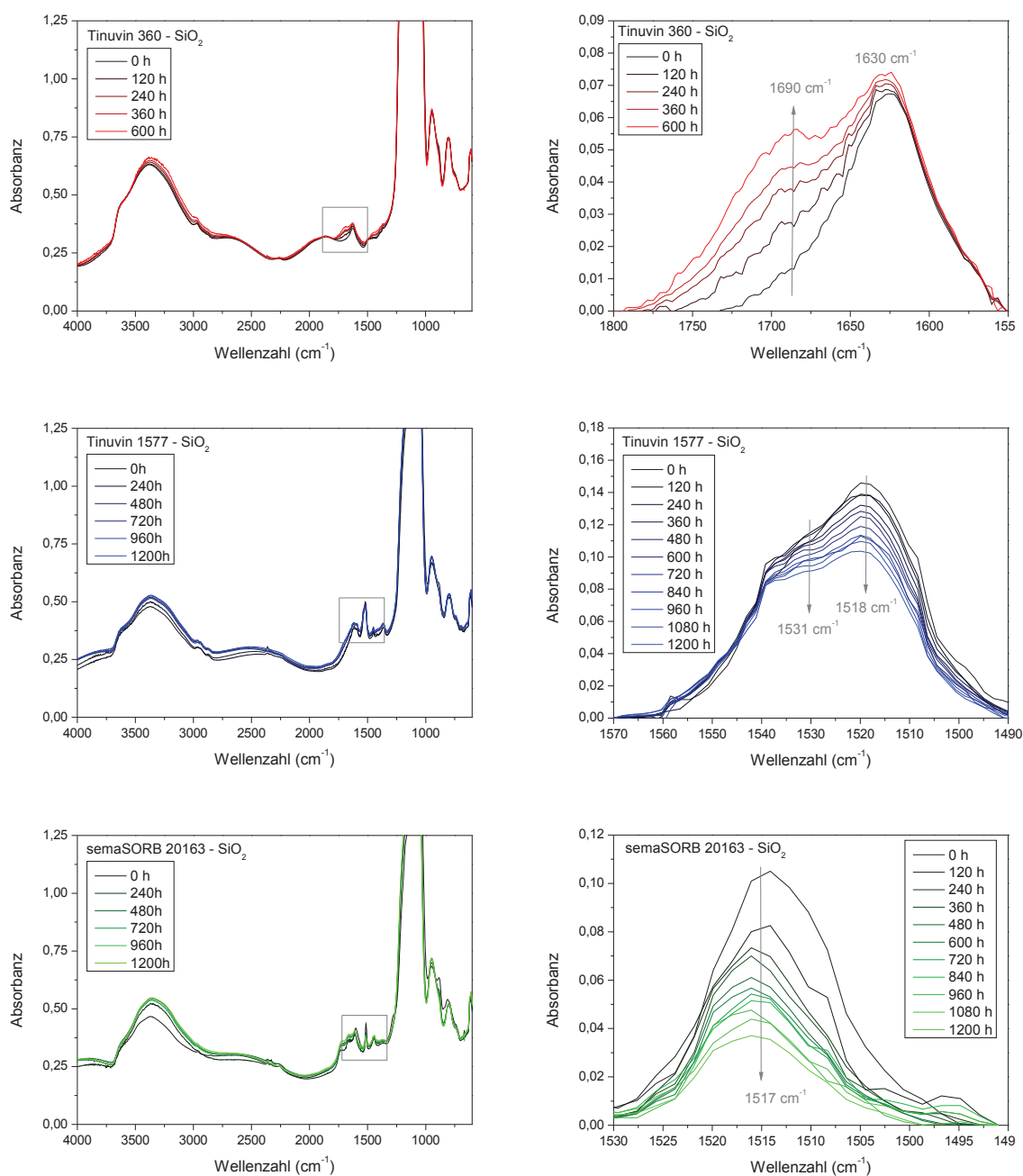
ne Überprüfung der möglichen Schädigungsprozesse erfolgte durch Betrachtung von IR-Schwingungsbanden, die charakteristisch für die integrierte Organik sind, über den Zeitraum der Bestrahlung. Abbildung 6.5 zeigt die Änderung der charakteristischen Schwingungsbanden der verschiedenen Hybridschichten mit der Bestrahlungszeit. Für die Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Hybridschicht wurde die Schwingungsbande der C-N-Bindung des Triazinrings bei 1518 cm<sup>-1</sup> und 1531 cm<sup>-1</sup> verfolgt. Für die semaSORB 20163-SiO<sub>2</sub>-Hybridschicht eignete sich die C-C-Schwingungsbande des Benzolrings bei 1517 cm<sup>-1</sup>. Beide Hybridschichten zeigen eine Abnahme der verfolgten IR-Absorptionsbanden, was mit einer Verringerung der absoluten Absorberkonzentration in den Schichten verbunden ist [25]. Dieser Prozess geht bei der semaSORB 20163 basierten Hybridschicht deutlich schneller vonstatten, da das kleinere CA-Molekül wesentlich einfacher aus der Schicht migriert als das größere HPT-Molekül. Keiner der verwendeten UV-Absorber ist in der Schicht chemisch verankert, weswegen die Migration der UV-Absorber aus der Schicht möglich ist [156]. Der UV-Absorber Tinuvin 360 unterliegt in der Hybridschicht einer Photodegradation. Eine entstehende Absorptionsbande bei 1690 cm<sup>-1</sup> ist typisch für die bei Photooxidation entstehende Carbonylbande [157, 158]. Die danebenliegende Vibrationsbande bei 1626 cm<sup>-1</sup> kann freien und H-verbrücktem molekularen Wasser zugeordnet werden [131] und erfährt daher keine starken Änderungen. Die Photooxidation ist eine Folge der unterbrochenen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung und des



**Abb. 6.4:** Absorptionsspektren der Hybridschichten Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub> (a), semaSORB 20163-SiO<sub>2</sub> (b) und Tinuvin 360-SiO<sub>2</sub> (c) vor der UV-Bestrahlung und nach 1200 h Bestrahlungszeit.

fehlenden ESIPT [159]. Durch den Photooxidationsprozess wird das BZT-Molekül fragmentiert, so dass auch die Absorptionseigenschaften verloren gehen, womit die deutliche Absorptionsabnahme für die Tinuvin 360-SiO<sub>2</sub>-Schicht in Abbildung 6.4 zu erklären ist. Auch für die semaSORB 20163-Verbindung ist eine Photoreaktion wahrscheinlich. Die Absorptionszunahme im Wellenlängenbereich von 400 bis 600 nm im Absorptionsspektrum könnte ein Indikator für langwellig absorbierende Reaktionsprodukte sein.

Die in den UV-Bestrahlungsversuchen erhaltenen Ergebnisse stützen die in Abschnitt 5.6 aufgestellten Modelle. Sowohl das Tinuvin 360-Molekül als auch das semaSORB 20163-Molekül wechselwirken so mit dem Matrixmaterial, dass der für einen dauerhaften UV-Schutz benötigte Energieumwandlungsmechanismus beeinträchtigt ist. Dies resultiert in Photodegradation und einer Abnahme der UV-Absorberkonzentration. Das Tinuvin 1577-Molekül ist geringer durch die Matrix beeinflusst und zeigt damit eine deutlich bessere UV-Schutzwirkung und Beständigkeit.

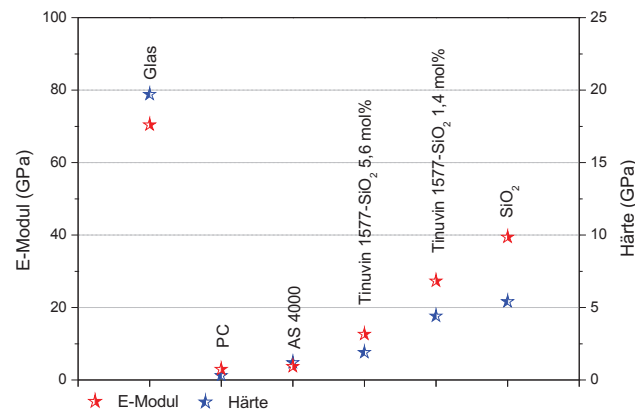


**Abb. 6.5:** Zeitliche Änderung der IR-Absorbanzspektren von Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und semaSORB 20163 in einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix während der UV-Bestrahlung. Links der Wellenzahlbereich von 4000 bis 600  $\text{cm}^{-1}$  mit der markierten relevanten Organikschwingungsbande. Rechts die vergrößerte Organikschwingungsbande nach einer Basislinienkorrektur.

### 6.3 Anwendungsrelevante Eigenschaften der organisch-anorganischen Hybridschichten

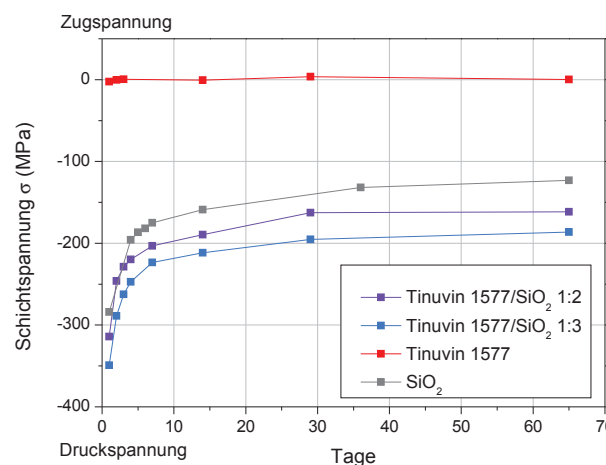
Wie zu Beginn der Arbeit im Stand der Technik (Abschnitt 2.3) diskutiert, werden UV-Schutzschichten meist in Kombination mit Hartschichten benötigt. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, die mechanischen Eigenschaften der organisch-anorganischen Hybridschichten zu ermitteln. Dazu wurde der Elastizitätsmodul verschiedener Hybridschichten mittels Nanoindentierung bestimmt. Die erhaltenen Werte für eine reine vakuumgedampfte  $\text{SiO}_2$ -Schicht im Vergleich zu Hybridschichten mit verschiedenen Organikanteilen sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Ergänzend dazu werden auch die Werte eines unbeschichteten PC-Substrates sowie von Glas angegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass durch eine Variation des Organikanteils der E-Modul der Schicht beeinflusst wird. Es ergibt sich damit die Möglichkeit, durch gezielte Zu- und Abnahme der Organikrate während der Koverdampfung einen Gradienten zu erzeugen, der den Übergang zwischen weichem Polymersubstrat und harter  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung realisiert, beziehungsweise die mechanischen Eigenschaften der Lage der Hybridschicht im Schichtsystem anzupassen. In der Grafik ist außerdem vergleichend der E-Modul des Hartlacks AS4000 angegeben. Die E-Moduln der Hybridschichten liegen deutlich über dem E-Modul des Hartlacks AS4000, die Hybridschichten erreichen jedoch erwartungsgemäß nicht die mechanische Stabilität von reinen  $\text{SiO}_2$ -Beschichtungen. Wird, wie bei den Hartschichten üblich, noch eine Plasmastützung bei der Beschichtung von  $\text{SiO}_2$  verwendet, kann der E-Modul weiter erhöht werden [160, 161]. Die Hybridschichten sind damit in Bezug auf die Optimierung der Kratzfestigkeit von PC-Oberflächen nicht als abschließende Kratzschutzschicht geeignet. Sie sind jedoch durch  $\text{SiO}_2$  als Matrixmaterial mit den meisten Hartschichten für Polycarbonatanwendungen kompatibel [8, 69].

Die organisch-anorganischen Hybridschichten weisen Druckspannungen auf. Die zeitliche Abhängigkeit der Schichtspannung einer reinen Tinuvin 1577-Schicht, einer reinen  $\text{SiO}_2$ -Schicht und von Tinuvin 1577- $\text{SiO}_2$ -Hybridschichten mit variierendem Organikanteil sind in Abbildung 6.7 gezeigt. Die Spannungen der Hybridschichten befinden sich in der gleichen Größenordnung wie die Spannung der reinen  $\text{SiO}_2$ -Schicht. Die Schichtspannungen relaxieren kurz nach der Beschichtung deutlich und stabilisieren sich dann in der Größenordnung von 100 bis 200 MPa. Die Spannungen, verursacht durch das Schichtwachstum, sind unkritisch für Rissbildung [162]. Hin-



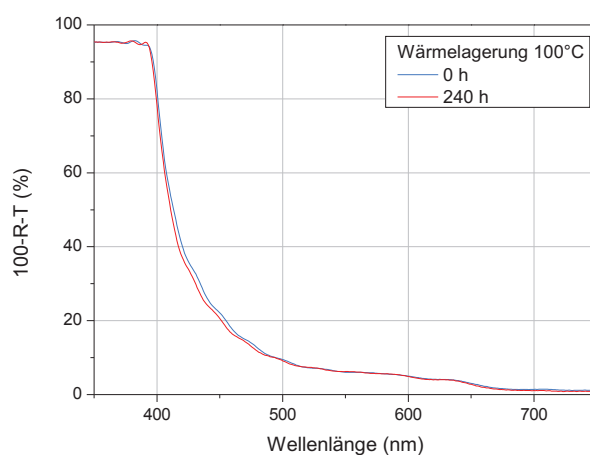
**Abb. 6.6:** Abhängigkeit des E-Moduls organisch-anorganischen Hybridschichten vom Organikanteil im Vergleich mit den Substratmaterialien PC und Glas sowie einer vakuumgedampften SiO<sub>2</sub>-Schicht und dem Lacksystem AS 4000.

zu kommen thermisch induzierte Druckspannungen, die durch eine Erwärmung des Substrates während der Beschichtung verursacht werden und aus einer Diskrepanz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von SiO<sub>2</sub> und Polycarbonat resultieren. Diese sind jedoch in den dargestellten Schichtspannungen kaum berücksichtigt, da die Messung auf Siliziumsubstraten erfolgte. Die tatsächlichen Schichtspannungen auf PC unterscheiden sich daher deutlich von den an gleichen Schichten gemessenen Schichtspannungen auf einem Siliziumwafer.



**Abb. 6.7:** Zeitliche Entwicklung der Schichtspannungen von Tinuvin 1577/SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen im Vergleich mit einer reinen Tinuvin 1577- und SiO<sub>2</sub>-Schicht, aus Ref. [163].

Im Zusammenhang mit Rissbildung durch thermische Belastung ist es sinnvoll, typische Klimabeständigkeitstests durchzuführen. PC-Verglasung für Außenanwendungen muss neben der UV-Beständigkeit auch eine Klimabeständigkeit gegenüber hohen Temperaturen, Feuchte und Temperaturschwankungen zeigen. Aus diesem Grund wurde eine an Automobilnormen angelehnte Wärmelagerung für 240 h bei 100°C sowie ein Lagerung bei feuchte Wärme mit 70°C und 97% relativer Feuchte durchgeführt. Es wurden zudem 100 Temperaturzyklen in einem Temperaturbereich von -40°C bis 90°C durchlaufen. Alle Klimabelastungstests wurden von Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Hybridschichten ohne Rissbildung überstanden. Der Einfluss der Wärmelagerung auf die Absorptionskante ist in Abbildung 6.8 gezeigt. Bei hohen Temperaturen konnte eine sehr geringe UV-Absorberabnahme durch Migration der Moleküle aus der Schicht beobachtet werden. Diese könnte jedoch bei Integration der Hybridschichten in ein komplexes Schichtsystem abgeschwächt werden.



**Abb. 6.8:** Einfluss einer Wärmelagerung von 240 h bei 100°C auf die Absorptionskante einer Tinuvin 1577-SiO<sub>2</sub>-Hybridschicht auf PC.

Die UV-absorbierenden organisch-anorganischen Hybridschichten besitzen somit anwendungsrelevante Eigenschaften für die Beschichtung von Polycarbonat. Wie jedoch in den Vorbetrachtungen herausgearbeitet, werden oft Kombinationen von verschiedenen Schichteigenschaften gefordert, die komplexe Schichtsysteme bedingen. Wie genau sich die Hybridschichten in einem solchen Schichtverbund verhalten, muss noch intensiver getestet werden.

## 7. Zusammenfassung

Vakuumbeschichtungsprozesse sind von immer größerem Interesse für die Herstellung von witterungsbeständigen und mechanisch stabilen Funktionsbeschichtungen auf PC-Verglasungselementen. Durch eine thermische Koverdampfung von organischen UV-absorbierenden Molekülen und einem anorganischen Matrixmaterial konnten UV-Schutzschichten unter Vakuumbedingungen realisiert werden. Im Rahmen der Arbeit wurde gezeigt, dass die organischen UV-absorbierenden Verbindungen Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und semaSORB 20163 durch thermisches Verdampfen als dünne Schicht abgeschieden werden können. Die Moleküle sind während des Vakuumverdampfungsprozesses chemisch stabil und zeigen als kondensierte Schicht ähnliche Absorptionseigenschaften wie in einer Lösung. Homogene Hybridschichten wurden durch Koverdampfung der organischen Verbindungen mit  $\text{SiO}_2$  hergestellt. Bei der Integration von Organikmolekülen in die Matrix wird das  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk aufgeweitet und freie Si-Bindungen werden durch Hydroxylgruppen abgesättigt. Dies führt mit steigendem Organikanteil zu einer Zunahme von Hydroxylspezies in den Schichten, die neben den Silanolgruppen auch als molekulares Wasser vorliegen. Bei der Koverdampfung mit dem transparenten anorganischen Matrixmaterial  $\text{SiO}_2$  wurden durch Mischungseffekte Änderungen der optischen Eigenschaften der Hybridschicht gegenüber einer reinen UV-Absorberschicht beobachtet. Zum einen kam es zu einer Verbreiterung der Absorptionskante, dem sogenannte „Tailing“, und zum anderen zu einer Verschiebung der durch die  $\pi$ -Systeme der UV-Absorber definierten Absorptionsbanden. Die Ursache sind zum einen sterische Effekte, bedingt durch verschiedene Konformationen der UV-Absorbermoleküle in der festen  $\text{SiO}_2$ -Matrix, und zum anderen solvatochromatische Effekte, d.h. Wechselwirkungen zwischen dem UV-Absorbermolekül und der Matrix. Am kritischsten ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den in der Matrix auftretenden Hydroxylspezies, vorrangig den Silanolen, und der für den intramolekularen Protonentransfer im angeregten Zustand notwendigen Hydroxylgruppe der protischen UV-Absorber. Dabei ist Tinuvin 360 anfälliger für die Öffnung der intramolekula-



ren Wasserstoffbrückenbindung (IMHB) als Tinuvin 1577, da die IMHB energetisch schwächer ist und das Molekül in der Hybridschicht zu einer nicht-planaren Konformation tendiert. Für das Tinuvin 1577-Molekül wurde anhand von Fluoreszenzmessungen gezeigt, dass mit zunehmendem  $\text{SiO}_2$ -Anteil die Wahrscheinlichkeit für die Öffnung der IMHB und damit für die Ausbildung einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung steigt. Eine Öffnung der IMHB und die Ausbildung einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung geht immer mit einer Blockade des Energieumwandlungsmechanismus ESIPT einher. Das erhöht die Anfälligkeit des Moleküls für Photodegradation und resultiert in einer abnehmenden UV-Schutzwirkung, was die Einsatzfähigkeit der vakuumgedampften organisch-anorganischen Hybridschichten begrenzt. Nicht nur die Photostabilität der protischen UV-Absorber Tinuvin 360 und Tinuvin 1577 wird durch Wechselwirkungen mit der Matrix geschwächt. Auch das aprotische Cyanoacrylat semaSORB 20163, bei dem die Energieumwandlung über einen Charge-Separation-Prozess erfolgt, ist aufgrund seiner elektronegativen funktionellen Gruppen anfällig für intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und damit für eine Blockade des Energieumwandlungsmechanismus. Die Diskussion der Wechselwirkungen zwischen den organischen Molekülen und der  $\text{SiO}_2$ -Matrix konzentriert sich auf die Wasserstoffbrückenbindungen. Ein direkter Nachweis von sterischen und solvatochromatischen Effekten und deren Einfluss auf die optischen Eigenschaften würde umfangreiche quantenmechanische Berechnungen notwendig machen.

Von den untersuchten UV-Absorbern zeigte die Tinuvin 1577- $\text{SiO}_2$ -Hybridschicht die besten Eigenschaften als UV-Schutzschicht für Polycarbonat. Mit dieser Beschichtung konnte anhand einer Schicht von 3  $\mu\text{m}$  und einer Organikkonzentration von 2,4 mol% eine UV-Beständigkeit von 1560 h nachgewiesen werden. Für Beschichtungen mit einer ähnlichen UV-Absorberkonzentration von Tinuvin 360 und semaSORB 20163 wurden lediglich 600 h bzw. 1200 h Bestrahlungszeit ohne Schichtdelamination erreicht. Nachteilig für eine Anwendung ist eine durch die zuvor beschriebenen Wechselwirkungen zwischen organischen UV-Absorbern und der Matrix verursachte Gelbfärbung der Hybridschichten. Da jedoch bei der Mehrheit von Außenverglasungsanwendungen eingefärbte PC-Substrate verwendet werden, ist eine Farbkorrektur denkbar. Es gilt also, einen Kompromiss zwischen hoher UV-Absorbermenge und damit einhergehendem hohem UV-Schutz und vertretbarer Schichtfärbung zu finden. Die in der Arbeit verwendeten UV-Absorber waren

kommerziell erhältliche Verbindungen, die für nasschemisch prozessierte Beschichtungen optimiert wurden. Unter diesem Gesichtspunkt ist es denkbar, an den Vakuumprozess angepasste UV-Absorber zu synthetisieren. Bevorzugt ist dabei die Molekülstruktur des Hydroxyphenyltriazins, das eine starke IMHB aufweist. Die IMHB kann zudem durch entsprechende Substituenten sterisch geschützt werden. Außerdem ist eine chemische Anbindung an die Matrix günstig, um Migration des UV-Absorbers aus der Schicht zu vermeiden. In diesem Zusammenhang ist auch die Modifikation des  $\text{SiO}_2$ -Netzwerkes eine Möglichkeit, Wechselwirkungen zwischen UV-Absorber und Matrix zu unterbinden [127, 151]. Ein großes Potenzial besitzen dabei PECVD-Prozesse, um organisch modifizierte  $\text{SiO}_2$ -Netzwerke abzuscheiden. Neben  $\text{SiO}_2$  als Matrixmaterial wurden auch  $\text{MgF}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  getestet. Beide Materialien zeigen gegenüber  $\text{SiO}_2$  keine Vorteile. Bei einer  $\text{MgF}_2$ -Matrix treten ähnliche Wechselwirkungen wie bei  $\text{SiO}_2$  auf, wohingegen die organischen Moleküle bei einer Koverdampfung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch den höheren Energieeintrag bei der Verdampfung degradieren.

Die untersuchten organisch-anorganischen Hybridschichten eignen sich als UV-Schutzkomponente für funktionelle Plasmabeschichtungen auf Polycarbonat. Für eine Anwendung in komplexen Schichtsystemen sind  $\text{SiO}_2$ -basierte Hybridschichten zu bevorzugen, da diese mit PECVD-Prozessen kompatibel sind. Die PECVD-Beschichtungen haben sich für die Herstellung von gut haftenden Gradientenschichten und Hartschichten auf PC-Substraten bewährt und sind homogen über große und gekrümmte Flächen abscheidbar. Die Vakuumverdampfung von organisch-anorganischen Hybridschichten ist ebenfalls auf größere Flächen skalierbar. Die Abscheidung organischer Moleküle auf großflächigen Substraten mit Linienquellen ist bei der Herstellung organischer Leuchtdioden oder organischer Solarzellen Stand der Technik [164, 165] und die Koverdampfung mit beispielsweise einer anorganischen  $\text{SiO}_2$ -Matrix durch Elektronenstrahlverdampfung von einem Rohrtarget anlagentechnisch realisierbar. Inwieweit sich die entwickelten UV-absorbierenden Hybridschichten in komplexen Schichtsystemen auf praxisrelevanten Verglasungskomponenten bewähren, muss noch intensiv getestet werden. Ein Potential zur weiteren Steigerung der UV-Beständigkeit wird in der Entwicklung spezieller UV-Absorber für die Vakuumverdampfung gesehen.

# Literaturverzeichnis

- [1] G. Kämpf, D. Freitag, and W. Witt, “Polycarbonat und Licht,” *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 183, no. 1, pp. 243–272, 1990.
- [2] V. Benz, “Ein Leichtgewicht mit vielen Stärken–Lichtdurchlässige Konstruktionen mit Polycarbonat-Platten,” *Bautechnik*, vol. 85, no. 5, pp. 342–345, 2008.
- [3] M. Pollak and H. Teschner, “Verglasung heutiger und zukünftiger Fahrzeugdächer,” in *Automobildesign und Technik*, pp. 280–289, Springer, 2007.
- [4] S. Gestermann, W. Köppchen, D.-I. V. Krause, M. Möthrich, D.-I. D. W. Pophusen, A. Sandquist, and D.-I. O. Zöllner, “Polycarbonat und seine Blends für Karosseriebauteile,” *ATZ-Automobiltechnische Zeitschrift*, vol. 107, no. 11, pp. 1010–1016, 2005.
- [5] J. E. Pickett and J. R. Sargent, “Lifetime predictions for hardcoated polycarbonate,” in *Service Life Prediction of Polymeric Materials*, pp. 153–169, Springer, 2009.
- [6] D. Katsamberis, K. Browall, C. Iacovangelo, M. Neumann, and H. Morgner, “Highly durable coatings for automotive polycarbonate glazing,” *Progress in organic coatings*, vol. 34, no. 1, pp. 130–134, 1997.
- [7] C. Seubert, K. Nietering, M. Nichols, R. Wykoff, and S. Bollin, “An overview of the scratch resistance of automotive coatings: Exterior clearcoats and polycarbonate hardcoats,” *Coatings*, vol. 2, no. 4, pp. 221–234, 2012.
- [8] T. Schmauder, K. Nauenburg, K. Kruse, and G. Ickes, “Hard coatings by plasma CVD on polycarbonate for automotive and optical applications,” *Thin solid films*, vol. 502, no. 1, pp. 270–274, 2006.

- [9] A. Factor, "Thermal and Photo Degradation and Stabilization of BPA," Technical Information Series, GE Research & Development Center, August 1992.
- [10] A. Rivaton, D. Sallet, and J. Lemaire, "The photochemistry of bisphenol-a polycarbonate reconsidered," *Polymer photochemistry*, vol. 3, no. 6, pp. 463–481, 1983.
- [11] J. Lemaire, J. Gardette, A. Rivaton, and A. Roger, "Dual photo-chemistries in aliphatic polyamides, bisphenol a polycarbonate and aromatic polyurethanes—a short review," *Polymer degradation and stability*, vol. 15, no. 1, pp. 1–13, 1986.
- [12] A. Factor, W. Ligon, R. May, and F. Greenberg, "Recent advances in polycarbonate degradation," Technical Information Series, GE Electric, April 1987.
- [13] S. Pankasem, J. Kuczynski, and J. Thomas, "Photochemistry and photodegradation of polycarbonate," *Macromolecules*, vol. 27, no. 14, pp. 3773–3781, 1994.
- [14] A. Rivaton, "Recent advances in bisphenol-A-polycarbonate photodegradation," *Polymer degradation and stability*, vol. 49, no. 1, pp. 163–179, 1995.
- [15] M. Diepens and P. Gijsman, "Photodegradation of bisphenol-A-polycarbonate," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 3, pp. 397–406, 2007.
- [16] A. Rivaton and J. Gardette, "Photo-oxidation of aromatic polymers," *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 261, no. 1, pp. 173–188, 1998.
- [17] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, and J. Gardette, "Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane-polycarbonate," *Polymer degradation and stability*, vol. 75, no. 1, pp. 17–33, 2002.
- [18] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, and J. Gardette, "Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of crosslinking and chain scissions to the photothermal ageing," *European Polymer Journal*, vol. 38, no. 7, pp. 1349–1363, 2002.

- [19] A. Torikai, T. Mitsuoka, and K. Fueki, "Wavelength sensitivity of the photoinduced reaction in polycarbonate," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 31, no. 11, pp. 2785–2788, 1993.
- [20] M. Diepens and P. Gijsman, "Photo-oxidative degradation of bisphenol-A-polycarbonate and its possible initiation processes," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, no. 7, pp. 1383–1388, 2008.
- [21] M. Diepens and P. Gijsman, "Outdoor and accelerated weathering studies of bisphenol-A-polycarbonate," *Polymer Degradation and Stability*, 2011.
- [22] M. Diepens and P. Gijsman, "Influence of light intensity on the photodegradation of bisphenol-A-polycarbonate," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 1, pp. 34–38, 2009.
- [23] N. Nagai, H. Okumura, T. Imai, and I. Nishiyama, "Depth profile analysis of the photochemical degradation of polycarbonate by infrared spectroscopy," *Polymer degradation and stability*, vol. 81, no. 3, pp. 491–496, 2003.
- [24] O. Stenzel, *Das Dünnschichtspektrum: Ein Zugang von den Grundlagen zur Spezialliteratur*. Akad.-Verlag, 1996.
- [25] J. E. Pickett, "Permanence of uv absorbers in plastics and coatings," *Environmental Science and Pollution Control Series*, pp. 163–190, 2000.
- [26] M. Klessinger and J. Michl, *Physikalische organische Chemie - Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*. VCH Verlagsgesellschaft, 1989.
- [27] J. Otterstedt, "Photostability and molecular structure," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 58, p. 5716, 1973.
- [28] J. Crawford, "2-(2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole ultraviolet stabilizers," *Progress in polymer science*, vol. 24, no. 1, pp. 7–43, 1999.
- [29] S. Bigger, K. Ghiggino, I. Leaver, and A. Scully, "Photophysics of 6-(2'-hydroxy-4'-methoxyphenyl)-s-triazine photostabilizers," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 40, no. 2, pp. 391–399, 1987.
- [30] J. Keck, G. Stüber, and H. Kramer, "Deactivation processes of 2-hydroxyphenyl-1,3,5-triazines - polymeric and monomeric UV absorbers of the

- benzotriazole and triazine class,” *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 252, no. 1, pp. 119–138, 1997.
- [31] J. E. Pickett and J. E. Moore, “Photodegradation of UV screeners,” *Polymer degradation and stability*, vol. 42, no. 3, pp. 231–244, 1993.
- [32] D. Bauer, “Predicting in-service weatherability of automotive coatings: A new approach,” *Journal of Coatings Technology*, vol. 69, no. 864, pp. 85–96, 1997.
- [33] M. Grob, “Artificial and natural weathering of transparent engineering resins,” in *Natural and Artificial Ageing of Polymers* (T. Reichert, ed.), 4<sup>th</sup> European Weathering Symposium, Gesellschaft für Umweltsimulation e.V. GUS, 2009.
- [34] G. Rytz, R. Hilfiker, E. Schmidt, and A. Schmitter, “Introduction to a new class of high performance light stabilizers and the influence of light stabilizers structure on the polymer’s life time,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 247, no. 1, pp. 213–224, 1997.
- [35] M. Diepens and P. Gijsman, “Photodegradation of bisphenol-A-polycarbonate with different types of stabilizers,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 5, pp. 811–817, 2010.
- [36] J. Martin, J. Chin, and T. Nguyen, “Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review,” *Progress in organic coatings*, vol. 47, no. 3-4, pp. 292–311, 2003.
- [37] A. Moustaghfir, E. Tomasella, A. Rivaton, B. Mailhot, M. Jacquet, J. Gardette, and J. Cellier, “Sputtered zinc oxide coatings: structural study and application to the photoprotection of the polycarbonate,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 180, pp. 642–645, 2004.
- [38] A. Moustaghfir, E. Tomasella, M. Jacquet, A. Rivaton, B. Mailhot, J. Gardette, and E. Beche, “ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings for the photoprotection of polycarbonate,” *Thin solid films*, vol. 515, no. 2, pp. 662–665, 2006.
- [39] B. Mailhot, A. Rivaton, J. Gardette, A. Moustaghfir, E. Tomasella, M. Jacquet, X. Ma, and K. Komvopoulos, “Enhancement of the photoprotection and nanomechanical properties of polycarbonate by deposition of thin ceramic coatings,” *Journal of applied physics*, vol. 99, no. 10, pp. 104310–104310, 2006.

- [40] H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka, and Y. Hatanaka, "Preparation of ZnO thin films deposited by plasma chemical vapor deposition for application to ultraviolet-cut coating," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, p. 6099, 2001.
- [41] M. Lübke, *Abscheidung einer PVD-PECVD-Hybridschicht als UV-Schutz auf Polycarbonat*. Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2009.
- [42] C. Misiano, S. Mengali, E. Simonetti, and P. Sartori, "Thin film structure and method for manufacturing an abrasion resistant and UV radiations shield treatment for plastic substrates." Patent, Sept. 5 2001. EP 1,129,790.
- [43] G. Rusu, M. Diciu, C. Pîrghie, and E. Popa, "Structural characterization and optical properties of ZnSe thin films," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 24, pp. 9500–9505, 2007.
- [44] S. Debnath, M. Islam, and M. Khan, "Optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films," *Bulletin of Materials Science*, vol. 30, no. 4, pp. 315–319, 2007.
- [45] B. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, T. Kramer, and C. Wang, "Structural properties and bandgap bowing of ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> thin films deposited by reactive sputtering," *Applied physics letters*, vol. 85, no. 21, pp. 4929–4931, 2004.
- [46] S. Hofacker, M. Mager, and H. Womelsdorf, "Kunststoffe die mit zinkoxidhaltigen, abriebfesten Multischichten stabilisiert sind." Patent, Apr. 14 2000. DE 100,18,429.
- [47] M. Binnewies and S. Locmelis, "Schwefel-modifiziertes Zinkoxid der Formel Zn<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> (x=0,01-0,08, y=0-0,2)." Patent, Apr. 5 2005. EP 1,710,208.
- [48] U. Schulz, K. Lau, and N. Kaiser, "Antireflection coating with UV-protective properties for polycarbonate," *Applied Optics*, vol. 47, no. 13, pp. 83–87, 2008.
- [49] J. Pospíšil and S. Nešpurek, "Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance," *Progress in Polymer Science*, vol. 25, no. 9, pp. 1261–1335, 2000.
- [50] B. Berstenhorst, F. Buckel, and G. Stollwerck, "Kombination zweier Triazin UV Absorber für Lack auf PC." Patent, Sept. 19 2009. DE 10,2009,042,307.



- [51] G. Patel, “Heat curable primerless silicon hardcoats compositions, and thermoplastic composites.” Patent, May 7 1993. EP 0,570,165.
- [52] B. Mahltig, H. Böttcher, K. Rauch, U. Dieckmann, R. Nitsche, and T. Fritz, “Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers,” *Thin Solid Films*, vol. 485, no. 1-2, pp. 108–114, 2005.
- [53] R. Schwaighofer and P. Oerke, “Schutzbeschichtung zum UV-Schutz und Kratzschutz für ein Bauteil.” Patent, July 4 2006. DE 10,2006,030,870.
- [54] S. Sepeur, N. Kunze, B. Werner, and H. Schmidt, “UV curable hard coatings on plastics,” *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1, pp. 216–219, 1999.
- [55] D. Hwang, J. Moon, Y. Shul, K. Jung, D. Kim, and D. Lee, “Scratch resistant and transparent UV-protective coating on polycarbonate,” *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 26, no. 1, pp. 783–787, 2003.
- [56] B. Claudé, L. Gonon, V. Verney, and J. Gardette, “Consequences of photoageing on the durability of plastic glasses for automotive applications,” *Polymer testing*, vol. 20, no. 7, pp. 771–778, 2001.
- [57] Momentive<sup>TM</sup>, “SilFORT - Enabling Plastics, Enabling Innovation.” Broschüre. <http://www.momentive.com> (aufgerufen am 22. August 2012).
- [58] J. Sargent and J. Pickett, “Accelerated weathering using xenon arc with borro/boro filters, important factors for testing and translation to standard 5° FL outdoor test protocols,” in *6<sup>th</sup> International Conference on Coatings on Glass and Plastics* (M. Aegerter and V. Kirchhoff, eds.), Organization Committee of the 6<sup>th</sup> ICCG, 2006.
- [59] S. Gasworth, S. Grandhee, M. Chen, and M. Peters, “Plastic glazing system having weatherable coatings with improved abrasion resistance for automotive windows.” Patent, Dec. 19 2007. US 0,166,569.
- [60] J. Chauffourreaux, “Improvements in and relating to the protection of articles comprising a synthetic resin material from photodegradation by solar radiation, and the products so obtained.” Patent, Jan. 6 1971. FR 1,317,866.



- [61] M. Bauer, W. Kaufmann, and G. Rytz, "Process for the preparation of UV protective coatings by plasma-enhanced deposition." Patent, Sept. 24 1999. US 6,455,442.
- [62] E. Räuchle, W. Petasch, R. Christ, and U. Heywang, "Material mit verbesserter UV Absorption." Patent, June 23 1995. DE 195,22,865.
- [63] H. Grünwald, T. Schulte, K. Nauenburg, W. Dicken, and R. Beckmann, "Verfahren zum Beschichten von Substraten aus Kunststoff." Patent, Jan. 19 1999. DE 199,01,834.
- [64] W. Boentoro, A. Pflug, and B. Szyszka, "Scratch resistance analysis of coatings on glass and polycarbonate," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 10, pp. 3121–3125, 2009.
- [65] D. Korzec, D. Theirich, F. Werner, K. Traub, and J. Engemann, "Remote and direct microwave plasma deposition of HMDSO films: comparative study," *Surface and Coatings Technology*, vol. 74, pp. 67–74, 1995.
- [66] G. Staudigl, H. Benien, and R. Suchentrunk, "Transparente Kratzschuttbeschichtungen für Kunststoff," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 31, no. 5, pp. 360–364, 2000.
- [67] K.-D. Nauenburg, R. Dreher, H. Blaich, and C. Schmitt, "High rate MW-PCVD processes for transparent hard coatings on PC: progress in the up scaling to large area applications," in *9<sup>th</sup> International Conference on Coatings on Glass and Plastics* (H. Meinema and C. Spee, eds.), Organization Committee of the 9<sup>th</sup> ICCG, 2012.
- [68] O. Zywitzki, H. Sahm, M. Krug, H. Morgner, and M. Neumann, "Comparison of structure and properties of SiO<sub>x</sub> coatings deposited by reactive pulsed magnetron sputtering (PMS) and by hollow cathode activated EB evaporation (HAD)," *Surface and Coatings Technology*, vol. 133, pp. 555–560, 2000.
- [69] K. Taeschner, H. Bartsch, P. Frach, and E. Schultheiss, "Scratch resistant optical coatings on polymers by magnetron-plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 12, pp. 4150–4154, 2012.
- [70] C. Reed, S. Rzađ, and J. Devins, "Abrasion-resistant plastic articles and method for making them." Patent, Apr. 11 1989. US 4,927,704.

- [71] L. Bergström, “Hamaker constants of inorganic materials,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 70, pp. 125–169, 1997.
- [72] I. Chambouleyron and J. Martinez, *Optical properties of dielectric and semiconductor thin films*, vol. 3. Academic Press: New York, 2001.
- [73] Umicore. <http://www.thinfilmpproducts.umicore.com/Products/PVDOOnlineCatalog/>, (aufgerufen am 03.Januar 2013).
- [74] J. Drechsel, “Herstellung funktionaler organischer Dünnschichten durch Vakuumverdampfung,” *Vakuum in Forschung und Praxis*, vol. 19, pp. 16–21, 2007.
- [75] J. E. Mahan, *Physical vapor deposition of thin films*. Wiley-Interscience Publication, 2000.
- [76] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, 1987.
- [77] Á. Barna and B. Pécz, “Simple method for the preparation of InP based samples for TEM investigation,” *Journal of electron microscopy technique*, vol. 18, no. 3, pp. 325–328, 1991.
- [78] O. Klein, *Transmissionselektronenmikroskopische Analysen zur Defektreduktion mittels  $\text{SiN}_x$  Zwischenschichten in AlGaN Heterostrukturen*. Dissertation, Universität Ulm, 2011.
- [79] M. Walzak, R. Davidson, and M. Biesinger, “The use of XPS, FTIR, SEM/EDX, contact angle, and AFM in the characterization of coatings,” *Journal of materials engineering and performance*, vol. 7, no. 3, pp. 317–323, 1998.
- [80] R. Dietsch and T. Holz, “Untersuchung dünner Schichten mittels Röntgenreflektometrie,” *Vakuum in Forschung und Praxis*, vol. 18, no. 5, pp. 22–25, 2006.
- [81] D. Bowen and B. Tanner, “Characterization of engineering surfaces by grazing-incidence x-ray reflectivity,” *Nanotechnology*, vol. 4, no. 4, p. 175, 1999.
- [82] Perkin Elmer, “User’s Guide Lamda 900,” Stand 2001. <http://www.perkinelmer.de/>.

- [83] O. Stenzel, S. Wilbrandt, K. Friedrich, and N. Kaiser, "Realistische Modellierung der NIR/VIS/UV-optischen Konstanten dünner optischer Schichten im Rahmen des Oszillatormodells," *Vakuum in Forschung und Praxis*, vol. 21, no. 5, pp. 15–23, 2009.
- [84] O. Stenzel, S. Wilbrandt, A. Stendal, U. Beckers, K. Voigtsberger, and C. Von Borczyskowski, "The incorporation of metal clusters into thin organic dye layers as a method for producing strongly absorbing composite layers: an oscillator model approach to resonant metal cluster absorption," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 28, no. 10, p. 2154, 1999.
- [85] J. Kim and M. Kim, "Silicon wafer technique for infrared spectra of silica and solid samples (i)," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 3, no. 1, pp. 45–51, 1986.
- [86] F. A. Johnson, "Lattice absorption bands in silicon," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 73, no. 2, p. 265, 2002.
- [87] E. Gallei, "Die innere Reflexions- oder ATR-Spektroskopie und ihre Anwendung in der Oberflächen-Chemie," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 44, no. 11, pp. 722–725, 1972.
- [88] E. Hall, "The penetration of totally reflected light into the rarer medium," *Physical Review (Series I)*, vol. 15, no. 2, p. 73, 1902.
- [89] A. Taylor and A. Glover, "Studies in refractive index. i and ii," *JOSA*, vol. 23, no. 6, pp. 206–215, 1933.
- [90] K. Ohls, K. Koch, and D. Dönges, "Analytische Anwendungen der Methode der abgeschwächten Totalreflexion," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 261, no. 3, pp. 177–191, 1972.
- [91] F. M. Mirabella, ed., *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1998.
- [92] Specac, "Golden Gate<sup>TM</sup> ATR." Produktdatenblatt, Stand 2012. <http://www.specac.com/products/golden-gate-atr-ftir-accessory/standard-golden-gate-diamond-atr-accessory/513>.

- [93] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, and M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*. Springer, 2001.
- [94] D. O’Sullivan, “727. Vibrational frequency correlations in heterocyclic molecules. Part VII. Benzo-1, 2, 3-triazoles,” *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 3653–3658, 1960.
- [95] S. Mohan and K. Settu, “Vibrational spectra and analysis of 1,2,3-benzotriazole,” *Indian journal of pure & applied physics*, vol. 31, no. 11, pp. 850–854, 1993.
- [96] J. Rubim, I. Gutz, O. Sala, and W. Orville-Thomas, “Surface enhanced raman spectra of benzotriazole adsorbed on a copper electrode,” *Journal of molecular structure*, vol. 100, pp. 571–583, 1983.
- [97] J. Catalán, M. Torres, J. Tornero, *et al.*, “Molecular structure of a unique UV stabilizer: Tinuvin P,” *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 93, no. 9, pp. 1691–1696, 1997.
- [98] H. Shurvell, “Infra-red spectra of the 2,4,6-tri-cyanophenyl-1,3,5-triazines,” *Spectrochimica Acta*, vol. 21, no. 12, pp. 2141–2143, 1965.
- [99] H. Shurvell, J. Faniran, and H. Dodsworth, “The infrared spectrum of 2,4,6-triphenyl-d15-1,3,5-triazine,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 23, no. 5, pp. 1313–1318, 1967.
- [100] S. Allen, M. Almond, J. Bruneel, A. Gilbert, P. Hollins, and J. Mascetti, “The photodimerisation of trans-cinnamic acid and its derivatives: a study by vibrational microspectroscopy,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 56, no. 12, pp. 2423–2430, 2000.
- [101] M. Nolasco, A. Amado, and P. Ribeiro-Claro, “Effect of hydrogen bonding in the vibrational spectra of trans-cinnamic acid,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 40, no. 4, pp. 394–400, 2008.
- [102] S. Tomlinson, O. Ghita, R. Hooper, and K. Evans, “The use of near-infrared spectroscopy for the cure monitoring of an ethyl cyanoacrylate adhesive,” *Vibrational spectroscopy*, vol. 40, no. 1, pp. 133–141, 2006.

- [103] J. Stenger-Smith, J. Fischer, R. Henry, J. Hoover, M. Nadler, R. Nissan, and G. Lindsay, "Poly [(4-N-ethylene-N-ethylamino)- $\alpha$ -cyanocinnamate]: A nonlinear optical polymer with a chromophoric mainchain. I. Synthesis and spectral characterization," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 29, no. 11, pp. 1623–1631, 1991.
- [104] J. Heber, C. Muehlig, W. Triebel, N. Danz, R. Thielsch, and N. Kaiser, "Luminescence of UV thin films," in *XXXIV Annual Symposium on Optical Materials for High Power Lasers: Boulder Damage Symposium*, pp. 269–275, International Society for Optics and Photonics, 2003.
- [105] G. N. Strauss, *Mechanical stress in optical coatings*. in *Optical interference coatings*, Springer-Verlag, 2003.
- [106] U. Schulz, *Coatings on plastic*. in *Handbook of plastic optics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [107] G. G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 82, no. 553, pp. 172–175, 1909.
- [108] R. Börmel, *Die Abhängigkeit der mechanischen Spannung in optischen dünnen Schichten von den Herstellungsbedingungen*. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1996.
- [109] G. Woessner, G. Goeller, J. Rieker, H. Hoier, J. Stezowski, E. Daltrozzo, M. Neureiter, and H. Kramer, "Ultraviolet stabilizers of the 2-hydroxyphenylbenzotriazole class - Influence of the solvent on the absorption spectra and photochemical deactivation mechanism," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, no. 17, pp. 3629–3636, 1985.
- [110] J. Rieker, E. Lemmert-Schmitt, G. Goeller, M. Roessler, G. Stueber, H. Schettler, H. Kramer, J. Stezowski, and H. Hoier, "Ultraviolet stabilizers of the 2-(hydroxyphenyl) benzotriazole class: Influence of substituents on structure and spectra," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, no. 25, pp. 10225–10234, 1992.
- [111] G. Stueber, M. Kieninger, H. Schettler, W. Busch, B. Goeller, J. Franke, H. Kramer, H. Hoier, and S. Henkel, "Ultraviolet stabilizers of the 2-(2'-

- hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine class: Structural and spectroscopic characterization,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 25, pp. 10097–10109, 1995.
- [112] G. Schmidt, “385. Topochemistry. Part III. The crystal chemistry of some trans-cinnamic acids,” *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 2014–2021, 1964.
- [113] BASF Schweiz AG (ehemals Ciba), “Tinuvin®360 - Very Low Volatile Benzotriazole UV Absorber.” Produktdatenblatt, 2011. <http://worldaccount.basf.com/> (aufgerufen am 28. Januar 2013).
- [114] BASF Schweiz AG (ehemals Ciba), “Tinuvin®1577- Low Volatile Hydroxyphenyl-Triazine UV Absorber.” Produktdatenblatt, 2011. <http://worldaccount.basf.com/> (aufgerufen am 28. Januar 2013).
- [115] sema GmbH, “semaSORB® 20163 - UV-Absorber.” Produktdatenblatt, 2006. <http://sema-gmbh.de/> (aufgerufen am 28. Januar 2013).
- [116] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer-Verlag, 2006.
- [117] O. Hertz, H. Böttcher, U. Fischer, and H. Fichtner, “Pure and mixed evaporated dielectric layers of a merocyanine: structural and spectroscopic characterization,” *Thin solid films*, vol. 199, no. 1, pp. 153–160, 1991.
- [118] P. Innocenzi, “Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 316, no. 2, pp. 309–319, 2003.
- [119] F. Galeener and G. Lucovsky, “Longitudinal Optical Vibrations in Glasses: GeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>,” *Physical Review Letters*, vol. 37, no. 22, pp. 1474–1478, 1976.
- [120] M. Payne and J. Inkson, “Longitudinal-optic-transverse-optic vibrational mode splittings in tetrahedral network glasses,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 68, no. 2, pp. 351–360, 1984.
- [121] S. De Leeuw and M. Thorpe, “Coulomb splittings in glasses,” *Physical review letters*, vol. 55, no. 26, pp. 2879–2882, 1985.

- [122] D. Berreman, "Infrared absorption at longitudinal optic frequency in cubic crystal films," *Physical Review*, vol. 130, no. 6, p. 2193, 1963.
- [123] R. Almeida and C. Pantano, "Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 68, no. 8, pp. 4225–4232, 1990.
- [124] N. Primeau, C. Vautey, and M. Langlet, "The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO<sub>2</sub> films: a FTIR deconvolution study," *Thin Solid Films*, vol. 310, no. 1-2, pp. 47–56, 1997.
- [125] C. Kirk, "Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica," *Physical Review B*, vol. 38, no. 2, p. 1255, 1988.
- [126] P. Lange and W. Windbracke, "Characterization of thermal and deposited thin oxide layers by longitudinal optical-transverse optical excitation in fourier transform IR transmission measurements," *Thin Solid Films*, vol. 174, pp. 159–164, 1989.
- [127] S. R. Grando, C. M. Pessoa, M. R. Gallas, T. M. Costa, F. S. Rodembusch, and E. V. Benvenutti, "Modulation of the esipt emission of benzothiazole type dye incorporated in silica-based hybrid materials," *Langmuir*, vol. 25, no. 22, pp. 13219–13223, 2009.
- [128] J. Ying and J. Benziger, "Structure tailoring of alkoxide silica," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 147, pp. 222–231, 1992.
- [129] B. Morrow and A. McFarlan, "Infrared and gravimetric study of an aerosil and a precipitated silica using chemical and hydrogen/deuterium exchange probes," *Langmuir*, vol. 7, no. 8, pp. 1695–1701, 1991.
- [130] R. S. McDonald, "Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 62, no. 10, pp. 1168–1178, 1958.
- [131] K. Davis and M. Tomozawa, "An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 201, no. 3, pp. 177–198, 1996.

- [132] C. Reichardt, S. Asharin-Fard, A. Blum, M. Eschner, A.-M. Mehranpour, P. Milart, T. Neim, G. Schafer, and M. Wilk, "Solute/solvent interactions and their empirical determination by means of solvatochromic dyes," *Pure and applied chemistry*, vol. 65, pp. 2593–2593, 1993.
- [133] C. Reichardt, "Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators," *Chemical Reviews*, vol. 94, no. 8, pp. 2319–2358, 1994.
- [134] C. Reichardt, "Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität," *Angewandte Chemie*, vol. 77, no. 1, pp. 30–40, 2006.
- [135] C. Reichardt and T. Welton, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. wiley-VCH, 2011.
- [136] K. Smit, "Ultraviolet and visible absorption spectroscopy of some energetic molecules in the solid state," *Journal of energetic materials*, vol. 9, no. 1-2, pp. 81–103, 1991.
- [137] J. Dale, "Ultraviolet absorption spectra of ortho-and para-linked polyphenyls," *Acta chemica scandinavica*, vol. 11, no. 4, 1957.
- [138] K. Ghiggino, A. Scully, and I. Leaver, "Effect of solvent on excited-state intramolecular proton transfer in benzotriazole photostabilizers," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 21, pp. 5089–5093, 1986.
- [139] K. Ghiggino, "Photostabilization of polymeric materials," *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 33, no. 10, pp. 1541–1553, 1996.
- [140] P. R. Bangal and S. Chakravorti, "Photophysics of 4-dimethylamino cinnamic acid in different environments," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 116, no. 3, pp. 191–202, 1998.
- [141] T. S. Singh, N. Moyon, and S. Mitra, "Effect of solvent hydrogen bonding on the photophysical properties of intramolecular charge transfer probe trans-ethyl p-(dimethylamino) cinamate and its derivative," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 73, no. 4, pp. 630–636, 2009.



- [142] H. Böttcher, O. Hertz, and T. Fritz, "Solvatochromic effects of a merocyanine in inorganic matrices," *Chemical Physics Letters*, vol. 148, no. 2,3, pp. 237–240, 1988.
- [143] H. Böttcher, O. Hertz, and M. Fox, "Structural and photophysical properties of pure and mixed evaporated merocyanine layers," *Chemical Physics Letters*, vol. 158, pp. 453–462, 1989.
- [144] S. Jäger, F. Neumann, and C. Klages, "Investigation of the preparation and properties of organic dye/metal oxide composite thin films," in *Proceedings of SPIE*, vol. 2253, p. 521, 1994.
- [145] S. Jäger, "Dye-metal oxide composite thin films for decorative applications," *Thin Solid Films*, vol. 286, no. 1-2, pp. 154–158, 1996.
- [146] S. Jäger and H. Böttcher, "Dye composite layers by physical vapor deposition," *Advanced Materials*, vol. 8, no. 1, pp. 93–97, 1996.
- [147] J. H. Sharp and M. Abkowitz, "Dimeric structure of a copper phthalocyanine polymorph," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 77, no. 4, pp. 477–481, 1973.
- [148] P. Munzert, U. Schulz, and N. Kaiser, "Method for the vacuum deposition of optical coatings on polymethyl methacrylate," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, no. S1, pp. S1036–S1040, 2007.
- [149] S. Wilbrandt, *Online-Monitoring inhomogener optischer Schichtsysteme im visuellen Spektralbereich*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2006.
- [150] T. M. Costa, V. Stefani, M. R. Gallas, N. M. Balzaretta, and J. A. da Jornada, "Fluorescence properties of benzoxazole type dyes entrapped in a silica matrix by the sol-gel method," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, no. 12, pp. 3377–3381, 2001.
- [151] M. Zayat, P. Garcia-Parejo, and D. Levy, "Preventing UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 8, pp. 1270–1281, 2007.
- [152] P. McGarry, S. Jockusch, Y. Fujiwara, N. Kaprinidis, and N. Turro, "DMSO solvent induced photochemistry in highly photostable compounds. The role

- of intermolecular hydrogen bonding,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, no. 5, pp. 764–767, 1997.
- [153] C. Potter and R. Brown, “Excited-state intramolecular proton transfer in polar solutions of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole,” *Chemical physics letters*, vol. 153, no. 1, pp. 7–12, 1988.
- [154] R. G. Spahn, “Source for thermal physical vapor deposition of organic electroluminescent layers.” Patent, May 29 2001. US 6,237,529.
- [155] C. May, Y. Tomita, M. Toerker, M. Eritt, F. Loeffler, J. Amelung, and K. Leo, “In-line deposition of organic light-emitting devices for large area applications,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 14, pp. 4609–4612, 2008.
- [156] T. Suratwala, Z. Gardlund, K. Davidson, D. Uhlmann, S. Bonilla, and N. Peyghambarian, “Photostability of silylated coumarin dyes in polyceram hosts,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 8, no. 1-3, pp. 973–978, 1997.
- [157] S. Hamid and W. Prichard, “Application of infrared spectroscopy in polymer degradation,” *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 27, no. 3, pp. 303–334, 1988.
- [158] C. Präfke, U. Schulz, and N. Kaiser, “Preparation and characterization of organic layers for UV protection of polycarbonate,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 12, pp. 4180–4183, 2012.
- [159] J. Gerlock, W. Tang, M. Dearth, and T. Korniski, “Reaction of benzotriazole ultraviolet light absorbers with free radicals,” *Polymer degradation and stability*, vol. 48, no. 1, pp. 121–130, 1995.
- [160] D. Rats, V. Hajek, and L. Martinu, “Micro-scratch analysis and mechanical properties of plasma-deposited silicon-based coatings on polymer substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 340, no. 1, pp. 33–39, 1999.
- [161] D. Trunec, L. Zajíčková, V. Buršíková, F. Studnička, P. St’ahel, V. Prysiazhnyi, V. Peřina, J. Houdková, Z. Navrátil, and D. Franta, “Deposition of hard thin films from HMDSO in atmospheric pressure dielectric barrier discharge,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 22, p. 225403, 2010.

- [162] U. Schulz and N. Kaiser, “Vacuum coating of plastic optics,” *Progress in surface science*, vol. 81, no. 8, pp. 387–401, 2006.
- [163] S. J. Wolleb, *Charakterisierung des Spannungsverhaltens von organisch/anorganischen Nanolaminaten und Hybridschichten*. Masterarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2012.
- [164] M. Schreil, *Erzeugung großflächiger organischer Leuchtdioden in einem vertikalen In-Line-Bedampfungssystem*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2005.
- [165] U. Hoffmann, H. Landgraf, M. Campo, J. Bruch, S. Keller, and M. Koenig, “46.1: New Concept for Large Area White OLED Production for Lighting,” *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol. 41, no. 1, pp. 688–691, 2010.

# Anhang

## A. Charakteristische IR-Absorptionsbanden der organischen UV-Absorber

**Tabelle A.1:** Charakteristische IR-Absorptionsbanden von Tinuvin 1577.

Ausgangsmaterial (cm <sup>-1</sup> )	Referenzsubstanz (cm <sup>-1</sup> )	Bandenzuordnung
2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-hexyloxyphenol (cm <sup>-1</sup> )	2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine (cm <sup>-1</sup> )	nach [34, 93, 98, 99]
647	644	Ringschwingung Triazin
687	683	C - C Deformationsschwingung
845	841	C - C Triazinring
1052		C - O - C symmetrisch
1256		C - O - C asymmetrisch
1352	1367	C - N Triazinring
1368		C - N Triazinring
1417	1415	C - C Benzolring
1447	1447	C - C Benzolring
1509	1522	C - N Triazinring
1531		C - N Triazinring
1588	1568	C - C Benzenring
3000-2800	3100-2800	C - H st
3060		O - H st





**Tabelle A.2:** Charakteristische IR-Absorptionsbanden von Tinuvin 360.

Ausgangsmaterial ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referenzsubstanz ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bandenzuordnung
2,2'-methylene-bis[6-(benzotriazol-2-yl)-4-tert-octylphenol] ( $\text{cm}^{-1}$ )	Benzo-1,2,3-triazol ( $\text{cm}^{-1}$ )	nach [93–97, 110]
613	609	C - C - C
668	662	C - H
708		C - H
741	743	C - H
978	982	Benzolring
1004	1007	C - C - C Benzotriazol
1214	1210	C - H; C - C - C Benzotriazol
1250		C - H ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )
1322	1307	C - N
1342	1382	C - N
1362		C - H ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )
1391		C - H ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )
1418	1420	N - N - N
1455	1459	C - C ar
1568		C - C ar
1605	1600	C - C Benzotriazol
3000-2770	3034	C - H
3060	3187	O - H

**Tabelle A.3:** Charakteristische IR-Absorptionsbanden von semaSORB 20163.

Ausgangs- material ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referenz- substanz ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referenz- substanz ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referenz- substanz ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banden- zuordnung
Methyl-2- cyano-3(4- hydroxyphenyl) acrylat ( $\text{cm}^{-1}$ )	Cyano- cinnamat ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zimtsäure ( $\text{cm}^{-1}$ )	Cyanoacrylat ( $\text{cm}^{-1}$ )	nach [93,101–103]
650	620	620		Deformation Ben- zolring
761		771		C - H Benzolring
810	820	814		C - H Benzolring
849		848		= C - H
967		969		C - H Benzolring
991	1001	980		= C - H
1090		1074		C - H Benzolring
1115	1138			C - O st
1172	1178			C - O st
1203	1228			C - O st
1265	1273			C - O st
1437	1411			Benzolring st
1450	1140			C - H
1517	1518	1495		C - C Benzolring
1570	1571	1577		C - C Benzolring
1588	1610			C - C Benzolring
1612			1615	C = C st
1722			1724	C = O st
2231			2222	C $\equiv$ N st
3331			3130	$\equiv$ C - H st

## B. Einstufung der Prüfergebnisse des Tapetest am Gitterschnitt

Gitterschnitt-Kennwert	Beschreibung	Aussehen der Oberfläche im abgeplatzten Bereich des Gitterschnittes
0	Die Schnittländer sind vollkommen glatt; keines der Quadrate des Gitters ist abgeplatzt	—
1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche nicht wesentlich größer als 5% der Gitterschnittfläche	
2	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer und/ oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche deutlich größer als 5%, aber nicht wesentlich größer als 15% der Gitterschnittfläche	
3	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer teilweise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt, und/ oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt. Eine Gitterschnittfläche, die deutlich größer als 15%, aber nicht wesentlich größer als 35% ist, ist betroffen.	
4	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer in breiten Streifen abgeplatzt, und/ oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt. Eine Gitterschnittfläche, die deutlich größer als 35%, aber nicht wesentlich größer als 65% ist, ist betroffen.	
5	Jedes Abplatzen, das nicht mehr als Gitterschnitt-Kennwert 4 eingestuft werden kann.	

**Abb. B.1:** Einstufung der Gitterschnittkennwerte mit zugehörigem Fehlerbild nach Tapetest am Gitterschnitt, aus DIN EN ISO 2409.



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Modellschichtsystem einer kratz- und witterungsbeständigen Beschichtung auf Polycarbonat. . . . .	2
2.1	Strukturformel für Bisphenol-A-Polycarbonat mit den für die Degradation kritischen Gruppen. . . . .	5
2.2	Schadensbilder nach der UV-Bestrahlung von unbeschichtetem und beschichtetem PC. . . . .	5
2.3	Schema der Photo-Fries-Umlagerung . . . . .	6
2.4	Vergleich Sonnenspektrum und UV-Absorptionspektrum von PC . . .	7
2.5	Schema der Seitenkettenoxidation von BPA-PC . . . . .	8
2.6	Schema der Ringoxidation von BPA-PC . . . . .	8
2.7	Änderung der Absorbanz von Makrolon 2808 bei UV-Bestrahlung . .	9
2.8	Vergleich UV-Bestrahlungsquellen und die dadurch verursachten Änderungen im Absorptionspektrum von PC . . . . .	10
2.9	Tiefenprofil des Volumenanteils von Photodegradationsprodukten bei der Bestrahlung von PC . . . . .	12
2.10	Strukturen der häufigsten UV-Absorber . . . . .	13
2.11	Jablonski-Diagramm für die schematische Darstellung von monomolekularen photophysikalischen Prozessen . . . . .	14
2.12	Vereinfachtes Schema des ESIPT-Mechanismus für protische UV-Absorber am Beispiel von Hydroxyphenyltriazin . . . . .	15
2.13	Absorptionsspektren von UV-Absorbern, empfohlen für PC . . . . .	18

2.14	Abnahme der Absorption verschiedener UV-Absorber in einem 20 $\mu\text{m}$ PMMA-Film . . . . .	19
2.15	UV-Vis-Absorbanzspektren von ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Beschichtungen auf PC .	21
2.16	Lackbasierte Beschichtungssysteme für Polycarbonatverglasung im Fahrzeugbau . . . . .	23
3.1	Vakuumverdampfungsanlage BAK 640 der Fa. Balzers. . . . .	29
3.2	Organikverdampfer der Fa. CreaPhys und die Abhängigkeit der Verdampfungsrate von der Temperatur . . . . .	31
3.3	Skizze des Spektralphotometers Lambda 900 von Perkin Elmer mit dem VN-Messeinsatz. . . . .	34
3.4	Prinzipieller Verlauf von Real- ( $\text{Re}(\epsilon)$ ) und Imaginärteil ( $\text{Im}(\epsilon)$ ) der dielektrischen Funktion sowie von $n$ und $k$ im Umfeld einer Absorptionsresonanz . . . . .	36
3.5	(a) Prinzip der transmittiven IR-Spektroskopie und (b) der inneren Reflexion (ATR). . . . .	38
3.6	Messprinzip eines IR-Spektrometers mit Michelson-Interferometer. . .	39
3.7	Skizze des Messaufbaus für die LIF-Messung. . . . .	41
3.8	Spektrale Intensitätsverteilung der Fluoreszenzlampen im Bewitterungsschrank UV 200 der Fa. Weiss Umwelttechnik. . . . .	43
4.1	ATR-Spektren des Ausgangsmaterials und des Kondensats von Tinuvin 360. . . . .	46
4.2	ATR-Spektren des Ausgangsmaterials und des Kondensats von Tinuvin 1577. . . . .	46
4.3	ATR-Spektren des Ausgangsmaterials und des Kondensats von semasORB 20163. . . . .	46
4.4	REM-Aufnahmen des Ausgangsmaterials und der entsprechenden kondensierten organischen Schicht . . . . .	48

4.5	(a) Modell für die Molekülstruktur von Tinuvin 360 (2,2'-methylenebis(6-(benzotriazol-2-yl)-4-tert-octylphenol)) und die (b) stereoskopische Ansicht der Kristallpackung für 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol. . . . .	49
4.6	(a) Modell für die Molekülstruktur von Tinuvin 1577 (2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-hexyloxyphenol) und die (b) stereoskopische Ansicht der Kristallpackung für 2,4-Diphenyl-6-(2'-hydroxy-4'-methoxyphenyl)-1,3,5-triazine. . . . .	49
4.7	a) Modell für die Molekülstruktur von semaSORB 20163 (Methyl-2-cyano-3(4-hydroxyphenyl)acrylate) und die (b) stereoskopische Ansicht der Kristallpackung für $\alpha$ -trans-Zimtsäure. . . . .	49
4.8	Optische Verluste der Tinuvin 360-Einzelschichten mit Schichtdicken von 18 nm, 80 nm, 450 nm. . . . .	50
4.9	Optische Verluste der Tinuvin 1577-Einzelschichten mit Schichtdicken von 70 nm, 145 nm, 430 nm. . . . .	51
4.10	Optische Verluste der semaSORB 20163-Einzelschichten mit Schichtdicken von 18 nm, 80 nm, 450 nm. . . . .	51
4.11	Vergleich der Brechungsindizes $n$ thermisch gedampfter Einzelschichten Tinuvin 360 und Tinuvin 1577. . . . .	53
4.12	Vergleich der Extinktionskoeffizient $k$ thermisch gedampfter Einzelschichten Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und semaSORB 20163. . . . .	53
5.1	REM-Aufnahmen der Bruchkanten von Tinuvin 360-SiO <sub>2</sub> -Hybridschichten. . . . .	56
5.2	REM-Aufnahmen der Bruchkanten von Tinuvin 1577-SiO <sub>2</sub> -Hybridschichten. . . . .	57
5.3	REM-Aufnahmen der Bruchkanten von semaSORB 20163-SiO <sub>2</sub> -Hybridschichten. . . . .	57
5.4	TEM-Aufnahmen einer Tinuvin 1577-SiO <sub>2</sub> -Hybridschicht. . . . .	58

5.5	REM-Aufnahmen von Organikpartikeln in einer (a) Tinuvin 1577-SiO <sub>2</sub> -Hybridschicht mit 20 mol% Organik und einer (b) semaSORB 20163-SiO <sub>2</sub> -Hybridschicht mit 25 mol% Organik. . . . .	58
5.6	Räumliche Darstellung eines Organikmoleküls Tinuvin 1577 im Vergleich mit einem SiO <sub>2</sub> -Tetraeder und einem Wassermolekül H <sub>2</sub> O (links) und Abhängigkeit der Dichte der Hybridschicht vom Volumenanteil Organik am Beispiel von Tinuvin 1577 - SiO <sub>2</sub> (rechts). . . .	59
5.7	IR-Absorbanzspektren für den Wellenzahlbereich 1300 - 700 cm <sup>-1</sup> (links) und 4000 - 2500 cm <sup>-1</sup> (rechts) von Tinuvin 1577-SiO <sub>2</sub> -Hybridschichten mit variiertem Organikanteil . . . . .	61
5.8	Visueller Farbeindruck der Hybridschichten mit den UV-Absorbern Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und semaSORB 20163 in den Matrixmaterialien SiO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Quarzglas. . . . .	64
5.9	Vergleich der Absorptionsspektren von Tinuvin 360 in SiO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sowie reinem Tinuvin 360. . . . .	65
5.10	Vergleich der Absorptionsspektren von Tinuvin 1577 in SiO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sowie reinem Tinuvin 1577. . . . .	66
5.11	Vergleich der Absorptionsspektren von semaSORB 20163 in SiO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sowie reinem semaSORB 20163. . . . .	67
5.12	Gegenüberstellung der Absorptionsspektren verschiedener substituierter Benzotriazole und der entsprechenden Hybridschichten mit SiO <sub>2</sub> als Matrixmaterial. . . . .	69
5.13	Schematische Darstellung der (a) planaren BZT-Konformation mit intakter IMHB und (b) der nicht-planaren BZT-Konformation mit geöffneter IMHB und der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung mit einem polaren Lösungsmittel :A. . . . .	70
5.14	Vergleich der IR-Absorbanzspektren im Bereich der Triazinbande für verschiedene Tinuvin 1577-Hybridschichten mit einem Mischungsverhältnis Organik:Matrix von 2:3. . . . .	71
5.15	Vergleich der Absorptionsspektren von Tinuvin 360 in SiO <sub>2</sub> auf Quarzglas mit variierender Organikkonzentration. . . . .	72

5.16 Vergleich der Absorptionsspektren von Tinuvin 1577 in SiO <sub>2</sub> auf Quarzglas mit variierender Organikkonzentration. . . . .	72
5.17 Vergleich der Absorptionsspektren von semaSORB 20163 in SiO <sub>2</sub> auf Quarzglas mit variierender Organikkonzentration. . . . .	73
5.18 Brechungsindex $n$ und Extinktionskoeffizient $k$ für Tinuvin 1577-SiO <sub>2</sub> -Hybridschichten in Abhängigkeit von der Organikkonzentration. . . . .	73
5.19 Änderung der Absorptionskante und der Hydroxylbanden im Bereich von 4000 bis 2500 cm <sup>-1</sup> für eine Tinuvin 1577-SiO <sub>2</sub> -Hybridschichten mit einer Schichtdicke von $\sim 3 \mu\text{m}$ . . . . .	74
5.20 Änderung der Absorptionskante und der Hydroxylbanden im Bereich von 4000 bis 2500 cm <sup>-1</sup> für Tinuvin 360-SiO <sub>2</sub> - und semaSORB 20163-SiO <sub>2</sub> -Hybridschichten mit einer Schichtdicke von $\sim 3 \mu\text{m}$ . . . . .	75
5.21 Abhängigkeit des Fluoreszenzverhaltens verschiedener Tinuvin 360-SiO <sub>2</sub> -Hybridschichten von der Organikkonzentration. . . . .	76
5.22 Abhängigkeit des Fluoreszenzverhaltens verschiedener Tinuvin 1577-SiO <sub>2</sub> -Hybridschichten von der Organikkonzentration. . . . .	77
5.23 Abhängigkeit des Fluoreszenzverhaltens verschiedener semaSORB 20163-SiO <sub>2</sub> -Hybridschichten von der Organikkonzentration. . . . .	78
5.24 Schematische Darstellung des SiO <sub>2</sub> -Netzwerkes mit einem integrierten Tinuvin 360-Molekül. Das Tinuvin 360 liegt in der Matrix in nicht-planarer Konformation und mit geöffneter IMHB vor. . . . .	79
5.25 Schematische Darstellung des SiO <sub>2</sub> -Netzwerkes mit einem integrierten Tinuvin 1577-Molekül und intakter IMHB. . . . .	80
5.26 Schematische Darstellung des SiO <sub>2</sub> -Netzwerkes mit einem integrierten semaSORB 20163-Molekül und mögliche Wechselwirkungen mit der SiO <sub>2</sub> -Matrix über Wasserstoffbrückenbindungen. . . . .	80
6.1 Mikroskopaufnahmen der Mischungsreihen von Tinuvin 1577-SiO <sub>2</sub> - und semaSORB 20163-SiO <sub>2</sub> -Hybridschichten. . . . .	83

6.2	Absorptionsspektren der UV-Schutzschichten auf Quarzglas mit einer Schichtdicke von 3100 nm (Organik:SiO <sub>2</sub> -Verhältnis von 1:4) vor der UV-Bestrahlung. . . . .	84
6.3	UV-Schutzwirkung (Bestrahlungszeit ohne Haftversagen) organisch-anorganischer Hybridschichten auf PC. Die Schichthaftung wurde aller 120 h mit einem Tapetest am Gitterschnitt geprüft. . . . .	85
6.4	Absorptionsspektren der Hybridschichten Tinuvin 1577-SiO <sub>2</sub> , semaSORB 20163-SiO <sub>2</sub> und Tinuvin 360-SiO <sub>2</sub> vor der UV-Bestrahlung und nach 1200 h Bestrahlungszeit. . . . .	86
6.5	Zeitliche Änderung der IR-Absorbanzspektren von Tinuvin 360, Tinuvin 1577 und semaSORB 20163 in einer SiO <sub>2</sub> -Matrix während der UV-Bestrahlung. . . . .	87
6.6	Abhängigkeit des E-Moduls organisch-anorganischen Hybridschichten vom Organikanteil im Vergleich mit den Substratmaterialien PC und Glas sowie einer vakuumgedampften SiO <sub>2</sub> -Schicht und dem Lacksystem AS 4000. . . . .	89
6.7	Zeitliche Entwicklung der Schichtspannungen von Tinuvin 1577/SiO <sub>2</sub> -Hybridschichten mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen im Vergleich mit einer reinen Tinuvin 1577- und SiO <sub>2</sub> -Schicht. . . . .	89
6.8	Einfluss einer Wärmelagerung von 240 h bei 100°C auf die Absorptionskante einer Tinuvin 1577-SiO <sub>2</sub> -Hybridschicht auf PC. . . . .	90
B.1	Einstufung der Gitterschnittkennwert, aus DIN EN ISO 2409. . . . .	115

# Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht der verwendeten organischen UV-Absorber. . . . .	27
3.2	Übersicht der verwendeten anorganischen Verdampfungsmaterialien. .	28
4.1	Beschichtungseigenschaften der untersuchten organischen Verbindun- gen. . . . .	45
4.2	Vergleich der Absorptionsmaxima vakuumgedampfter UV-Absorber- schichten und der UV-Absorber in Lösung. . . . .	52
5.1	Atomare und molekulare Schichtzusammensetzung der Hybridschich- ten, ermittelt aus einer EDX-Elementanalyse. . . . .	55
5.2	Übersicht der IR-Schwingungsbanden im organisch modifizierten SiO <sub>2</sub> -Netzwerk. . . . .	62
5.3	Abhängigkeit der Absorptionsmaxima organischer UV-Absorber vom Matrixmaterial. . . . .	65
A.1	Charakteristische IR-Absorptionsbanden von Tinuvin 1577. . . . .	112
A.2	Charakteristische IR-Absorptionsbanden von Tinuvin 360. . . . .	113
A.3	Charakteristische IR-Absorptionsbanden von semaSORB 20163. . . .	114

# Abkürzungen und Symbole

## Abkürzungen

ATR abgeschwächte Totalreflexion, engl.: attenuated total reflection

BPA-PC Bisphenol-A-Polycarbonat

BZT Hydroxybenzotriazol

CA Cyanoacrylat

CVD Chemische Gasphasenabscheidung, engl.: chemical vapour deposition

EDX energiedispersive Röntgenspektroskopie

ESIPT Intramolekularer Protonentransfer im angeregten Zustand, engl. excited state intramolecular proton transfer

FFT schnelle Fourier-Transformation, engl.: fast Fourier transformation

FTIR Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

GKW Gitterschnittkennwert

HAD Hohlkathodenbogenentladung, engl.: hollow cathode arc-activated deposition

HALS sterisch gehindertes Amin, engl.: hindered amine light stabilizer

HPT Hydroxyphenyltriazin

HRTEM hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, engl.: high resolution TEM

IMHB intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung, engl.: intramolecular hydrogen bond



IR infrarot

LIF laserangeregte Fluoreszenz, engl.: laser induced fluorescence

MIR mittlerer Infrarotbereich

MW Mikrowelle

PC Polycarbonat

PECVD Plasmagestützte Gasphasenabscheidung, engl.: plasma enhanced chemical vapour deposition

PVD Physikalische Gasphasenabscheidung, engl.: physical vapour deposition

REM Rasterelektronenmikroskop

TEM Transmissionselektronenmikroskopie

UV ultraviolett

VIS sichtbarer Spektralbereich

XRR Röntgenreflektometrie

## Symbole

Kurzzzeichen, Symbol		Bezeichnung
$a_v$		Verdampfungskoeffizient
A		Absorbanz
A		Absorption
$A_F$		Fläche
d		Dicke
E		elektrische Feldstärke
$E_0$		Amplitude der elektrischen Feldstärke
m		Masse
M		molare Masse
n		Brechungsindex
$n_S$		Stoffmenge
N		Teilchenzahl
I		Intensität
J		Intensitätsfaktor
k		Extinktionskoeffizient
$k_v$		Geschwindigkeitskonstante
$p_s$		Schwarzschildkoeffizient
p		Dampfdruck
r		Verdampfungsrate
R		Reflexion
$R_S$		Radius
S		Streuung
t		Zeit
T		Transmission
T		Temperatur
V		Volumen
c	$2,99 \cdot 10^8 \text{ m/s}$	Vakuumlichtgeschwindigkeit
h	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	Planksches Wirkungsquantum
$k_B$	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	Boltzmannkonstante
R	$8,314 \text{ J/molK}$	universelle Gaskonstante

$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$\epsilon$	komplexe dielektrische Funktion
$\epsilon_r$	Dielektrizitätskonstante
$\phi$	Raumwinkel
$\Phi_e$	Verdampfungsfluss
$2\Gamma$	Linienbreite der Absorptionslinie
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Dipolmoment
$\nu$	Wellenzahl
$\nu_0$	Resonanzwellenzahl
$\omega$	Kreisfrequenz
$\Theta$	Einfallswinkel

---

## Chemische Verbindungen

Chemische Formel	Bezeichnung
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
$\text{MgF}_2$	Magnesiumfluorid
$\text{Si}$	Silizium
$\text{SiO}_2$	Siliziumdioxid
$\text{SiOH}$	Silanolgruppe
$\text{OH}$	Hydroxylgruppe
$\text{ZnO}$	Zinkoxid
$\text{TiO}_2$	Titanoxid

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren und die mich während der Entstehung der Arbeit unterstützt haben.

Zunächst danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Tünnermann für die gute Betreuung. Danken möchte ich Prof. Dr. Norbert Kaiser für die Möglichkeit diese Arbeit in der Abteilung Optische Schichten des Fraunhofer-Institutes für Angewandte Optik und Feinmechanik anzufertigen. Ein großer Dank geht an Dr. Ulrike Schulz. Sie hat mit großem Interesse am Fortschritt der Arbeit, den richtigen Fragen, vielen fruchtbaren Diskussionen und Hinweisen maßgeblich zur Arbeit beigetragen. Hanno Heiße gilt mein großer Dank für die umfangreiche Unterstützung bei der Anlagenbedienung und Probenherstellung. Dr. Peter Munzert danke ich für eine Vielzahl von Diskussionen zur Problematik Kunststoffbeschichtung und Schichtcharakterisierung sowie zusammen mit Nancy Bollwahn für ein angenehmes Arbeitsklima im gemeinsamen Büro. Sabrina Wolleb gilt ein Dank für die Probencharakterisierung mittels REM, EDX und Schichtspannungsmessgerät und Henning Ludwig für Hilfe bei der grafischen Darstellung chemischer Strukturen. Allen anderen Mitarbeitern der Abteilung Optische Schichten danke ich für die fachliche Unterstützung und vor allem für ein hervorragendes Arbeitsklima. Danken möchte ich auch dem Projektverbund Minerva mit Dr. Annegret Matthai, Bernd Hangleiter, Prof. Dr. Bernd Szyszka, Weyna Boentoro, Stefan Bangert, Otto Grünhagel, Dr. Peter Capellen, Dr. Klaus-Dieter Nauenburg und Ralf Dreher für die zahlreichen Diskussionen und Hinweise im Rahmen des Projektes. Dr. Christiane Mühlig danke ich für die unkomplizierte Zusammenarbeit und Johannes Biskupek für die schnelle TEM-Analyse.

Zuletzt gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, meiner Familie und Freunden, die mich auf dem Weg zur Promotion immer tatkräftig unterstützt haben. Für Motivation, Verständnis und Rückhalt geht ein liebes Dankeschön an Thomas.

## Publikationsliste

### Fachartikel

- U. Schulz, C. Präfke, C. Gödecker, N. Kaiser, A. Tünnermann, „Plasma-etched organic-layers for antireflection purpose“, *Applied Optics*, vol. 50, no. 9, C31-C35, 2011
- U. Schulz, C. Präfke, C. Gödecker, P. Munzert, N. Kaiser, „Formation of antireflective nanostructures on melamine and N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine (NPB)“, *Optical Material Express*, vol. 1, no. 1, 101-107, 2011
- **C. Präfke**, U. Schulz, N. Kaiser, „Preparation and characterisation of organic layers for the UV protection of polycarbonate“, *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 12, 4180-4183, 2012
- P. Munzert, C. Präfke, U. Schulz, N. Kaiser, „Adhesion of Vacuum Deposited Optical Coatings on PMMA and Polycarbonate“, *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 26, no. 18-19, 2269-2276, 2012
- **C. Präfke**, U. Schulz, N. Kaiser, A. Tünnermann, „Ultraviolet/visible and Fourier transform infrared spectroscopic investigations of organic-inorganic hybrid layers for UV protection“, *Thin Solid Films*, vol. 532, 113-118, 2013

### Konferenzbeiträge

- U. Schulz, C. Präfke, M. Holz, N. Kaiser, „Optical properties of evaporated organic thin films“, Poster und Tagungsband, *Optical Interference Coatings (OIC)*, Tuscon, USA, 2010
- **C. Präfke**, U. Schulz, N. Kaiser, „Organic layers for UV protection of polycarbonate“, Poster und Tagungsband, *8<sup>th</sup> International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG)*, Braunschweig, 2010
- **C. Präfke**, U. Schulz, N. Kaiser, „Organische Schichten für den UV-Schutz von Polycarbonat“, Vortrag und Tagungsband, *6. Thüringer Grenz- und Ober-*

*flächentage (THGOT) und 2. Thüringer Kolloquium „Dünne Schichten in der Optik“, Gera, 2010*

- U. Schulz, C. Präfke, P. Munzert, C. Gödecker, N. Kaiser, „Physical vapor deposition and plasma-etching of organic compounds for optical application“, Poster und Tagungsband, *12<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen, 2010*
- **C. Präfke**, U.Schulz, N.Kaiser, A. Tünnermann, „Vacuum-deposited UV-protective coatings for Bisphenol-A-polycarbonate“, Vortrag und Tagungsband, *5<sup>th</sup> European Weathering Symposium (EWS), Lissabon, Portugal, 2011*
- **C. Präfke**, U. Schulz, N. Kaiser, A. Tünnermann, „UV/VIS and FTIR spectroscopic investigations of organic-inorganic hybrid layers for UV protection“, Vortrag und Tagungsband, *9<sup>th</sup> International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG), Breda, Niederlande, 2012*
- K.-D. Nauenburg, C. Präfke, R. Dreher, U. Schulz, „Strukturaufklärung und Messung optischer und mechanischer Eigenschaften funktioneller und kratzfester Plasma-CVD-Schichten, hergestellt mittels eines Mikrowellen-Hochrate-Abscheidungsverfahrens aus TMDSO/O<sub>2</sub>-Gemischen“, Poster und Tagungsband, *8. Thüringer Grenz- und Oberflächentage (THGOT) und 3. Thüringer Kolloquium „Dünne Schichten in der Optik“, Leipzig, 2012*

## Patentanmeldungen

- U. Schulz, C. Präfke, N. Kaiser, „UV-absorbierendes Schichtsystem und Verfahren zu dessen Herstellung“, DE 10 2010 006 134 A1
- U. Schulz, C. Präfke, N. Kaiser, „Antireflexschichtsystem und Verfahren zu dessen Herstellung“, DE 10 2010 006 133 A1

Jena, den 20. Juni 2013

## Ehrenwörtliche Erklärung

Ich, Dipl.-Ing. Christiane Präfke, erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt und indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Bei der Auswahl und der Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen:

1. Fluoreszenzmessungen - Dr. Christian Mühlig, Institut für Photonische Technologien IPHT, Jena.
2. Nanoindentierung - Tjhai Weyna Boentoro, Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST, Braunschweig.
3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) - Johannes Biskupek, Universität Ulm, Ulm.
4. Röntgenreflektometrie (XRR) - Marco Perske, Hagen Pauer, Tobias Fiedler, Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik IOF, Jena
5. Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) sowie Schichtspannungsmessungen - Sabrina Wolleb, Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik IOF, Jena

Weitere Personen waren an der inhaltlichen-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt. Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit sage und nichts verschwiegen habe.

Jena,..... Christiane Präfke .....